

**UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**E.A.P. DE FÍSICA**

**Estudio de los tratamientos térmicos en el método  
powder-in-tube (PIT) en Ag peruana con el compuesto  
superconductor MgB<sub>2</sub>**

**TESIS**

**Para obtener el Título Profesional de Licenciado en Física  
Modalidad M1**

**AUTOR**

**Walter Martín Leyva Molina**

**Lima – Perú**

**2014**

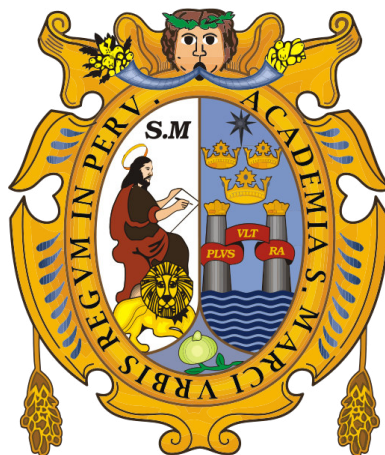
*A Dios por forjar mi camino. A mi familia, por su amor, trabajo y sacrificios en todos estos años, gracias a ustedes he logrado llegar hasta aquí y convertirme en lo que soy.*

---

# Estudio de los tratamientos térmicos en el método *powder-in-tube* (PIT) en $Ag$ peruana con el compuesto superconductor $MgB_2$

Walter Martín Leyva Molina

---



Lima, 2014





---

**Estudio de los tratamientos térmicos en el  
método *powder-in-tube* (PIT) en *Ag* peruana  
con el compuesto superconductor  $MgB_2$**

**Walter Martín Leyva Molina**

---

Tesis de Licenciatura  
Facultad de Ciencias Físicas  
Universidad Nacional Mayor de San Marcos  
Lima, Perú

Presentado por  
Walter Martín Leyva Molina

Lima, 2014

Asesor de Tesis: Ángel Bustamante Domínguez

Miembro del Jurado: .....

Presidente del Jurado: .....

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>Introducción</b>	<b>3</b>
<b>1. Conceptos Fundamentales</b>	<b>5</b>
1.1. Antecedentes Históricos . . . . .	5
1.2. Superconductor . . . . .	6
1.2.1. Características Generales . . . . .	6
1.2.2. Tipos de Superconductores . . . . .	8
1.3. Diboruro de Magnesio - $MgB_2$ . . . . .	9
1.4. Aplicaciones de los Superconductores . . . . .	12
1.5. Método <i>powder-in-tube</i> . . . . .	14
<b>2. Técnicas Experimentales</b>	<b>17</b>
2.1. Fluorescencia de Rayos - X (FRX) . . . . .	18
2.2. Difracción de Rayos - X (DRX) . . . . .	20
2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) . . . . .	25
2.4. Microscopía Electrónica de Emisión de Campo ( <i>FE-SEM</i> ) . . . . .	27
2.5. Espectroscopía Raman . . . . .	28
2.5.1. Microscopía Raman . . . . .	30
2.5.2. Espectro Raman del $MgB_2$ . . . . .	30
2.6. Acondicionamiento de la Muestra según el método PIT . . . . .	34
2.7. Tratamiento Térmico . . . . .	36
<b>3. Análisis y Discusión de Resultados</b>	<b>39</b>
3.1. Análisis Previos al Tratamiento Térmico . . . . .	39
3.1.1. Fluorescencia de Rayos - X (FRX) . . . . .	39
3.1.2. Difracción de Rayos - X (DRX) . . . . .	40
3.1.3. Espectroscopía Raman . . . . .	43
3.2. Resultados Posterior al Tratamiento Térmico . . . . .	45
3.2.1. Difracción de Rayos - X (DRX) . . . . .	45
3.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) . . . . .	46
3.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo ( <i>FE-SEM</i> ) . . . . .	50

3.2.4. Espectroscopía Raman . . . . .	56
<b>4. Conclusiones y Perspectivas</b>	<b>59</b>
<b>A. Trabajos presentados en Eventos</b>	<b>61</b>
<b>B. Archivo de entrada al programa Fullprof para el refinamiento por el método Rietveld</b>	<b>65</b>

# Índice de figuras

1.1. Evolución de los Superconductores . . . . .	7
1.2. Patrón de difracción rayos X del $MgB_2$ a temperatura ambiente . . . . .	9
1.3. Estructura cristalina de $MgB_2$ . . . . .	10
1.4. Susceptibilidad magnética $\chi$ de $MgB_2$ como una función de la temperatura . . .	11
1.5. Dependencia de la temperatura de la resistividad del $MgB_2$ bajo campo magnético cero. . . . .	11
1.6. Primer sistema MRI comercial basado en $MgB_2$ . . . . .	12
1.7. Calentador de inducción con bobina de $MgB_2$ . . . . .	13
1.8. Esquema de la fabricación de cables de $MgB_2$ <i>ex situ</i> . . . . .	15
1.9. Esquema de la fabricación de cables de $MgB_2$ <i>in situ</i> . . . . .	15
2.1. Cuadro del Proceso Experimental . . . . .	17
2.2. Principio de medición por fluorescencia de rayos X . . . . .	18
2.3. Equipo de Fluorescencia de Rayos - X (UNMSM). . . . .	19
2.4. Esquemas de los haces de Difracción de Rayos X . . . . .	22
2.5. Difractómetro Bruker AXS Modelo D8 FOCUS . . . . .	22
2.6. Diseño de una microscopio electrónico de barrido. . . . .	26
2.7. Diseño de una microscopio electrónico de barrido de emisión de campo. . . . .	28
2.8. Microscopio SEM (ICMS – España) . . . . .	28
2.9. Principio de medición de la espectroscopía Raman . . . . .	29
2.10. Microscopio Raman (ICMS - España). . . . .	30
2.11. Patrones de desplazamiento de fonon de los modos zona centro ( $\Gamma$ ) en $MgB_2$ . .	32
2.12. Simetría de los patrones de desplazamiento determinados para los modos de la zona de frontera en el punto A de la zona de Brillouin hexagonal . . . . .	33
2.13. Sección transversal de la matriz de $Ag$ . . . . .	34
2.14. Esquema <i>powder-in-tube</i> (PIT) utilizado. . . . .	35
2.15. Horno Tubular LENTON LTF-PTF, Modelo 16/610 (UNMSM). . . . .	36
2.16. Cronograma de Tratamientos Térmicos. . . . .	37
3.1. Espectro de FRX de la matriz de $Ag$ . . . . .	40
3.2. Patrón de difracción de rayos X de la muestra $MgB_2$ . . . . .	41
3.3. Refinamiento Rietveld de la muestra $MgB_2$ . . . . .	42
3.4. Espectro Raman del $MgB_2$ a temperatura ambiente. . . . .	43

3.5. Patrones de Difracción de rayos X de las muestras $MgB_2/Ag$ . . . . .	45
3.6. Microfotografía de la muestra $MgB_2$ y Distribución histográfica del tamaño de grano . . . . .	47
3.7. Microfotografías de la muestra en polvo de $MgB_2$ - $800^\circ C$ . . . . .	48
3.8. Microfotografías de la muestra en polvo de $MgB_2$ - $850^\circ C$ . . . . .	48
3.9. Microfotografías de la muestra en polvo de $MgB_2$ - $900^\circ C$ . . . . .	49
3.10. Microfotografías <i>FE-SEM</i> de la matriz de $Ag-800^\circ C$ . . . . .	51
3.11. Contenido elemental mapeado por <i>EDX</i> de la matriz de $Ag-800^\circ C$ . . . . .	51
3.12. Microfotografías <i>FE-SEM</i> de la matriz de $Ag-850^\circ C$ . . . . .	52
3.13. Contenido elemental mapeado por <i>EDX</i> de la matriz de $Ag-850^\circ C$ . . . . .	52
3.14. Microfotografías <i>FE-SEM</i> de la matriz de $Ag-850^\circ C$ . . . . .	53
3.15. Contenido elemental mapeado por <i>EDX</i> para la matriz de $Ag-850^\circ C$ . . . . .	53
3.16. Microfotografías <i>FE-SEM</i> de la matriz de $Ag-900^\circ C$ . . . . .	54
3.17. Contenido elemental mapeado por <i>EDX</i> de la matriz de $Ag-900^\circ C$ . . . . .	54
3.18. Espectros Raman de $MgB_2$ luego del T.T. . . . .	56
A.1. Poster en el SNF 2012 - UNT, Trujillo . . . . .	62
A.2. Poster en el SNF 2013 - UNMSM, Lima . . . . .	63
A.3. Poster en el <i>EUCAS</i> 2013 - Genova, Italia . . . . .	64

# Índice de cuadros

1.1.	Evolución histórica en el descubrimiento de materiales superconductores . . . . .	6
1.2.	Temperaturas de transición de algunos compuestos con estructura tipo $AlB_2$ . . .	10
1.3.	Densidades de corrientes críticas para diferentes tipos de muestras de $MgB_2$ . . .	12
3.1.	Parámetros de red antes del Refinamiento Rietveld . . . . .	41
3.2.	Refinamiento de los Parámetros de Estructura de la muestra $MgB_2$ . . . . .	41
3.3.	Factores de Bondad de ajuste . . . . .	42
3.4.	Parámetros del Ajuste . . . . .	44
3.5.	Tamaño medio de los cristales de $MgB_2$ para los tres tratamientos. . . . .	46
3.6.	Parámetros del Ajuste de los Espectros Raman del núcleo superconductor . . . .	57





# Resumen

En el presente trabajo se estudia el método denominado *powder-in-tube*(PIT), para la elaboración y fabricación de cintas y cables superconductores; empleando matrices en forma de tubitos de plata (*Ag*) peruana conteniendo el compuesto superconductor diboruro de magnesio ( $MgB_2$ ) y tratado térmicamente a diferentes temperaturas.

En la primera fase, se caracterizó la composición de las matrices de *Ag* peruana, elaboradas artesanalmente, empleando la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX), obteniendo una pureza de 63,8 % de *Ag* y un 36,2 % compuesto de *Fe*, *Cu* y *Zn*. Asimismo, se caracterizó el compuesto  $MgB_2$ , adquirido a la compañía americana Alfa Aesar, empleando técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) con refinamiento Rietveld y Espectroscopía Raman. Los resultados de DRX muestran como única fase al  $MgB_2$  con PDF<sup>1</sup> 74 – 0972, mediante el refinamiento Rietveld se corroboró la pureza de 99 % indicado en la ficha técnica de Alfa Aesar, el espectro Raman mostró la presencia del modo  $E_{2g}$  a la frecuencia de  $588\text{ cm}^{-1}$  y el pico de densidad de estados de fonones (PDOS) a la frecuencia de  $740\text{ cm}^{-1}$ .

Luego se realizó el acondicionamiento de las muestras por el esquema PIT para realizar los tratamientos térmicos a 800, 850 y  $900^\circ\text{C}$ . Luego se cortó la matriz de manera longitudinal para remover el núcleo superconductor y sea analizado por DRX, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía Raman, para analizar si la *Ag* había contaminado al  $MgB_2$  o si alguna de las propiedades del  $MgB_2$  habían sido afectadas. De los resultados de DRX en los tres tratamietos térmicos la fase principal resultó ser el  $MgB_2$ , en el tratamiento de  $800^\circ\text{C}$  se obtuvo como fase secundaria al óxido de magnesio ( $MgO$ ) con PDF 79 – 612, para el tratamiento a  $850^\circ\text{C}$  se obtuvo como fases secundarias al  $MgO$  y al tetraboruro de magnesio ( $MgB_4$ ) con PDF 73 – 1014 y para el tratamiento a  $900^\circ\text{C}$  resultó como fase secundaria el  $MgO$ , además se realizó la estimación del tamaño medio de los cristalitos resultando 262.81, 254.68 y 406.79 nm respectivamente. De los análisis por MEB se mostró la conectividad que van adquiriendo los granos conforme se incrementa la temperatura, es decir, se puede observar la formación de aglomerados; además para el tratamiento a  $800^\circ\text{C}$  se estimó el tamaño medio de partícula  $125,2 \pm 4\text{ }\mu\text{m}$ . De los análisis de espectroscopía Raman se identificó para las tres temperaturas el modo  $E_{2g}$  (modo activo Raman del  $MgB_2$ ) a las frecuencias de  $600\text{ cm}^{-1}$ ,  $610\text{ cm}^{-1}$  y  $608\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. La matriz de *Ag* fue analizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido de

---

<sup>1</sup>El *Powder Diffraction File* (PDF) es un conjunto de datos de patrones de difracción y propiedades básicas de los elementos y compuestos.

Emisión de Campo (*FE-SEM* siglas en ingles), mostrando para las tres temperaturas que no ha sucedido ningún proceso de difusión del  $MgB_2$  en la *Ag* y que únicamente la matriz cumplió el papel de contenedor.

# Introducción

La aplicación tecnológica de los cables y cintas superconductoras capta la atención debido a sus grandes beneficios: generación de altos campos magnéticos (alrededor de 1 Tesla) [Putti 11], que son utilizados en equipos *MRI*<sup>2</sup>, así como también en sistemas de calefacción por inducción [Putti 11]; uno de los principales métodos de elaboración de estos materiales es el método PIT [Wesche 98], que debido a su practicidad y simpleza es uno de los más utilizados [Flükiger 03]. Se estudia el tratamiento térmico de este método usando matrices en forma de tubos de *Ag* peruana, ya que es uno de los materiales más usados para este método debido a sus propiedades físicas y químicas: ductibilidad y maleabilidad principalmente. Se trabaja con una muestra superconductora de  $MgB_2$ , que es un superconductor intermetálico, este tipo de superconductores tuvieron su apogeo entre 1950 y 1980, obteniendo como máximo una temperatura crítica ( $T_c$ ) de  $23K$  para el compuesto  $Nb_3Ge$  [Canfield 03]. Recién en el 2001 con el  $MgB_2$  se logra una mayor  $T_c = 40K$ , lo cual capta la atención, debido a que este compuesto ya había sido sinterizado por primera vez en 1953 [Canfield 03].

El descubrimiento de la  $T_c$  del  $MgB_2$  atrajo la atención de la comunidad científica, ya que se trataba de un compuesto simple de dos elementos abundantes y de bajo costo, que muestra un importante potencial tecnológico debido a su practicidad y rentabilidad. En la actualidad existen empresas que fabrican cables y cintas superconductoras de  $MgB_2$ , entre ellas la *American Superconductors* y *Columbus Superconductors* [Putti 11]. La comunidad científica no únicamente centra su interés en producir conductores sino también en los aspectos termo-mecánicas del proceso de fabricación del método PIT  $Mg - B$ , temas que son el centro de de investigación actual y futura [Glowacki 01].

---

<sup>2</sup>*MRI: Magnetic Resonance Imaging*



# Capítulo 1

## Conceptos Fundamentales

En este capítulo se describe conceptos necesarios para el desarrollo de la tesis.

### 1.1. Antecedentes Históricos

El campo de estudio de la superconductividad nació en 1911 con el descubrimiento hecho por H. Kamerlingh Onnes de que la resistividad a la conducción eléctrica en el mercurio ( $Hg$ ), desaparecía cuando se enfriaba la muestra por debajo de los 4,15 K.

Tres años antes logró licuar el helio ( $He$ ), iniciándose así el campo de la física a bajas temperaturas.

En 1912 Onnes, descubrió que aplicando un campo magnético lo suficientemente fuerte al  $Hg$  superconductor, se restablecía la propiedad normal.

Varios físicos se dedicaron a la búsqueda de elementos superconductores a lo largo de los años siguientes.

En 1933, Meissner y Oschenfeld, descubrieron la propiedad diamagnética (exclusión del flujo magnético del interior del superconductor a temperaturas menores que la crítica) al enfriar una esfera superconductora bajo la aplicación de un campo magnético. Esta es una de las características fundamentales de los superconductores.

Este descubrimiento llevó a los hermanos London, Fritz y Heinz, a proponer ecuaciones (las ecuaciones de London) que explicaban dicho efecto, además por medio de ellas se predice cuán lejos puede penetrar un campo magnético estático dentro del superconductor.

En 1950 Ginzburg y Landau (GL) proponen una teoría que describe la superconductividad en términos de un parámetro de orden y a partir de esta teórica se derivan las ecuaciones de London. Ese mismo año, H. Frönllich [Frönllich 50] predijo teóricamente que la  $T_c$  decrecería cuando la masa isotópica promedio creciera (efecto isotópico). Esto fue corroborado experimentalmente por Maxwell [Maxwell 50] y Reynolds [Reynolds 50].

En 1957 J. Barden, L. Cooper y J. R. Schrieffer propusieron una teoría microscópica sobre la superconductividad (teoría BCS). La teoría de GL y las ecuaciones de London se encuentran enmarcadas dentro de la teoría BCS. Esta asume que la superconductividad es debido a la formación de pares de electrones (pares de Cooper) mediante intercambio de fonones y que se forma

una zanja (gap) en el espectro energético del superconductor.

A partir de 1954 se empezaron a estudiar aleaciones y compuestos (ver Cuadro 1.1<sup>1</sup> y la Figura 1.1).

En 1986 J. G. Bednorz y K. A. Muller [Müller 87] descubrieron que el sistema  $La - Ba - Cu - O$  presentaba una temperatura crítica alrededor de los 35 K dando inicio a la era de los superconductores de altas temperaturas críticas ( $HTSC$ )

Cuadro 1.1: Evolución histórica en el descubrimiento de materiales superconductores [Poole 95].

Material	$T_c$ (K)	Año de Descubrimiento
$Hg$	4.1	1911
$Pb$	7.2	1913
$Nb$	9.2	1930
$NbN_{0.96}$	15.2	1950
$Nb_3Sn$	18.1	1954
$Nb_3(Al_{0.25}Ge_{0.25})$	20-21	1966
$Nb_3Ga$	20.3	1971
$Nb_3Ge$	23.2	1973
$Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_y$	30-35	1986
$(La_{0.9}Ba_{0.1})_2Cu_4O_{7-\delta}$ a 1GPa	52	1986
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	92	1987
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110	1987
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	125	1988
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ a 7GPa	131	1993
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	133	1993
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ a 25GPa	155	1993
$Hg_{0.8}Pb_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$	133	1994
$Hg_{0.8}Pb_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ a 30GPa	164	1994

## 1.2. Superconductor

Un superconductor perfecto es un material que exhibe dos propiedades características: cero resistencia eléctrica y diamagnetismo perfecto, cuando se enfría por debajo de una temperatura particular  $T_c$ , llamado la temperatura crítica. A temperaturas más altas es un metal normal, y normalmente no es un muy buen conductor [Poole 95].

### 1.2.1. Características Generales

Todo superconductor perfecto exhibe dos propiedades fundamentales:

<sup>1</sup>Los materiales superconductores donde no se indique que se sinterizaron a una presión determinada, fueron sinterizados a presión ambiente.



Figura 1.1: Evolución de los Superconductores [Canfield 05].

1. Caída de la resistividad eléctrica cuando  $T \leq T_c$
2. Presencia del Efecto Meissner

En el estado normal de los metales la resistividad de estos depende por un lado de las impurezas del material y por otro de los fonones (vibración de la red) y esto está dada por la siguiente fórmula [Ashcroft 76].

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T) \quad (1.1)$$

Donde  $\rho_{ph} \propto T^5$  para  $T \ll \theta_D$  (temperatura de Debye) y  $\rho_{ph} \propto T$  para temperaturas altas.

De modo que para  $T = 0$  queda una resistencia  $\rho_0$  (resistividad residual) debido a las imperfecciones e impurezas del metal.

En los materiales superconductores, a diferencia de los normales (bajo un campo magnético apropiado) la resistencia se hace cero a temperaturas debajo de la  $T_c$ .

El estado normal puede ser repuesto o subiendo la temperatura o aplicando un campo magnético lo suficientemente fuerte. Es decir además de una  $T_c$  presentan un campo magnético crítico,  $H_c$ .

La otra propiedad importante es la del efecto Meissner o el de diamagnetismo perfecto: el superconductor expulsa el campo de flujo magnético de su interior.

La relación entre el campo  $\vec{B}$  y  $\vec{H}$  está dada por la fórmula:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} (1 + \chi) \quad (1.2)$$

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.3)$$

Donde la susceptibilidad magnética es  $\chi = -1$  para el caso de diamagnetismo perfecto, es decir,  $\vec{H} = -\vec{M}$ .

Esta propiedad se presenta tanto si la muestra es enfriada en ausencia de un campo magnético y luego se le aplica uno ( $ZFC$ ); así como cuando se enfría en presencia de un campo magnético ( $FC$ ) [Poole 95].

### 1.2.2. Tipos de Superconductores

Existen dos tipos de superconductores, los de tipo I y los de tipo II.

#### Superconductores de Tipo I

También son los llamados superconductores convencionales. Entre las características que poseen podemos mencionar las siguientes:

- $\kappa = \frac{\lambda}{\xi} < 1$  ( $\kappa$  es el parámetro de Ginzburg-Landau),  $\lambda$  es la profundidad de penetración y  $\xi$  es la longitud de coherencia).
- Presentan una sola temperatura crítica ( $T_c$ ) y un solo campo magnético crítico ( $H_c$ ).
- El efecto Meissner se presenta para  $T < T_c$  así mismo la caída de la resistencia eléctrica.
- La superconductividad desaparece para  $T > T_c$ , y/o para  $H > H_c$ .
- Poseen  $T_c$  pequeñas ( $< 20K$ )

Dentro de este tipo de superconductores se encuentra los elementos superconductores, por ejemplo  $Hg$ ,  $Pb$ ,  $Nb$ , etc.

#### Superconductores del Tipo II

Entre las características que poseen podemos mencionar las siguientes:

- Poseen dos temperaturas críticas ( $T_{c1}$  y  $T_{c2}$ ) así como dos campos críticos ( $H_{c1}$  y  $H_{c2}$ ).
- Presentan una fase intermedia para  $T_{c1} < T < T_{c2}$  (para  $H < H_{c2}$  como mínimo) en el cuál conviven el estado normal y superconductor. El campo magnético ingresa formando vórtices cada una de ellas conteniendo un cuanto de flujo magnético ( $\phi_0 = \frac{h}{e}$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $e$  es la carga del portador superconductor).
- El efecto Meissner se presenta para  $T < T_{c1}$  y para  $H < H_{c1}$  [Poole 95].

Corresponden a este tipo de superconductores los cupratos por ejemplo.



### 1.3. Diboruro de Magnesio - $MgB_2$

Con los enormes progresos que se han realizado en el aumento de la temperatura de transición de los superconductores de óxido de cobre, es natural preguntarse qué tan alto la temperatura de transición,  $T_c$ , se puede incrementar en otra clases de materiales. Los más altos valores reportados de  $T_c$  para la superconductividad en polvo que no sea un óxido de cobre era de  $33K$  en el compuesto  $Cs_xRb_yC_{60}$  y  $30K$  en  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  [Nagamatsu 01].

Hasta el descubrimiento de la superconductividad en el diboruro de magnesio,  $MgB_2$  (en polvo), mediante mediciones de magnetización y resistividad se estableció una temperatura de transición de  $39K$ , que es la más alta para un superconductor en polvo que no sea óxido de cobre.

La Figura 1.2 muestra el patrón de difracción de rayos X típico de  $MgB_2$  tomada a temperatura ambiente. Los picos intensos son indexados de acuerdo con la base de datos del *Powder Diffraction File* (PDF) de la ICSD correspondiente al código 26675 teniendo una celda unidad hexagonal, con  $a = 3,086\text{\AA}$  y  $c = 3,524\text{\AA}$ . La Figura 1.3 muestra la estructura cristalina de  $MgB_2$  clasificada como red simple hexagonal tipo  $AlB_2$ , del grupo espacial de simetría  $P6/mmm$  ( $n^\circ.191$ ). En el Cuadro 1.2 se muestra algunos compuestos con estructura tipo  $AlB_2$  con sus temperaturas críticas. Como se muestra en la Figura 1.3, los átomos de boro están dispuestas en capas, con capas de  $Mg$  intercalados entre ellos. La estructura de cada capa de boro es la misma que la de una capa en la estructura de grafito: cada átomo de boro está aquí equidistante de otros tres átomos de boro. Por lo tanto,  $MgB_2$  se compone de dos capas de boro y el magnesio a lo largo del eje  $c$  en la red hexagonal.

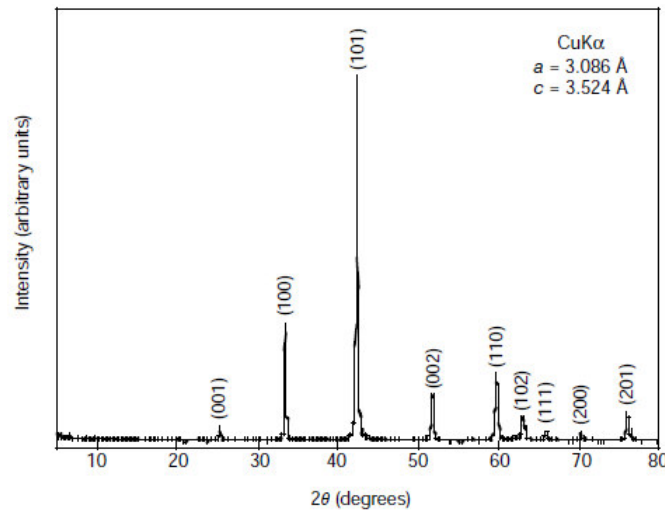


Figura 1.2: Patrón de difracción rayos X del  $MgB_2$  a temperatura ambiente [Nagamatsu 01].

La Figura 1.4 muestra la susceptibilidad magnética ( $\chi = M/H$ , donde  $M$  es la magnetización y  $H$  es el campo magnético) de  $MgB_2$  como una función de la temperatura, en condiciones de *zero field cooling* (ZFC) y *field cooling* (FC) en 10 Oe. La existencia de la fase superconductora fue entonces confirmada de forma inequívoca mediante la medición de efecto Meissner

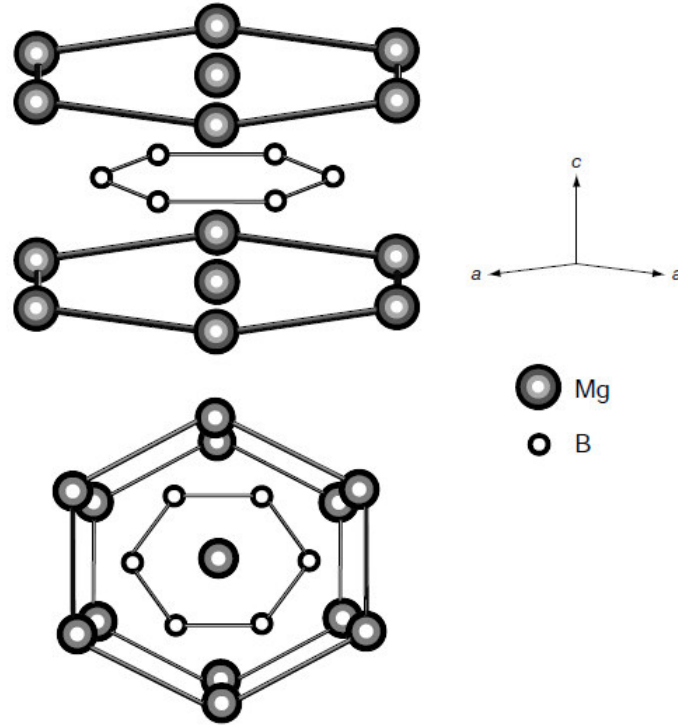


Figura 1.3: Estructura cristalina de  $MgB_2$  [Nagamatsu 01].

en refrigeración en un campo magnético. Se observó la aparición de un efecto Meissner bien definido a  $39K$ .

La Figura 1.5 muestra la dependencia de la temperatura de la resistividad de  $MgB_2$  bajo *zero field cooling*. Las temperaturas de transición de inicio y de punto final son  $39K$  y  $38K$ , respectivamente, lo que indica que la superconductividad se dió verdaderamente en este sistema.

Compuesto	$T_c$ (K)
$Nb_{0,95}Y_{0,05}B_{2,5}$	9.3
$Nb_{0,9}Th_{0,1}B_{2,5}$	7
$MoB_{2,5}$	8.1
$Mo_{0,9}Sc_{0,1}B_{2,5}$	9
$Mo_{0,95}Y_{0,05}B_{2,5}$	8.6
$Mo_{0,85}Zr_{0,15}B_{2,5}$	11.2
$Mo_{0,9}Hf_{0,1}B_{2,5}$	8.7
$Mo_{0,85}Nb_{0,15}B_{2,5}$	8.5

Cuadro 1.2: Temperaturas de transición de algunos compuestos con estructura tipo  $AlB_2$  [Alvarez 07].

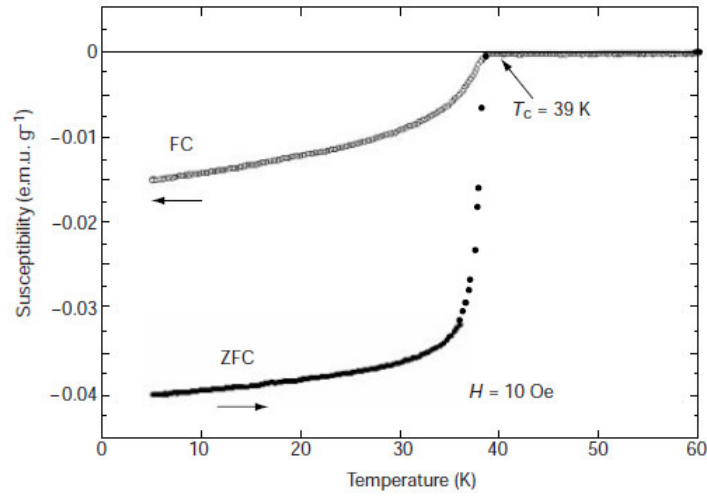


Figura 1.4: Susceptibilidad magnética  $\chi$  de  $MgB_2$  como una función de la temperatura. Los datos se muestran para las mediciones en condiciones de *zero field cooling* (ZFC) y *field cooling* (FC) a 10 Oe [Nagamatsu 01].

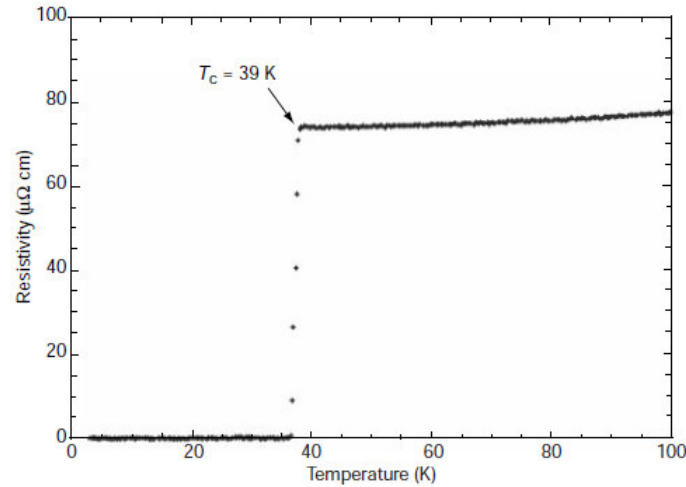


Figura 1.5: Dependencia de la temperatura de la resistividad del  $MgB_2$  bajo campo magnético cero.

Debido a su relativa alta temperatura de transición ( $T_c$ ), alta densidad de corriente crítica, amplia longitud de coherencia, estructura de cristal simple y el bajo costo de componente hacen del  $MgB_2$  un material prometedor para varias aplicaciones [Yamamoto 03]. Poco después de su descubrimiento, varios grupos empezaron a fabricar cables y cintas de  $MgB_2$  con alta densidad de corriente crítica con el método *powder-in-tube*(PIT) [Yamamoto 03].

Tipo de Muestra	$J_c$ ( $A/cm^2$ )
Bloque	$10^5$
Polvo	$10^4$
Alambre	$3 \times 10^4$
Cinta	$10^5$
Película	$10^5$

Cuadro 1.3: Densidades de corrientes críticas para diferentes tipos de muestras de  $MgB_2$  a temperaturas de  $5K$  y  $H$  aplicado de  $4T$  [Alvarez 07].

## 1.4. Aplicaciones de los Superconductores

Poco después del descubrimiento de  $MgB_2$  como un superconductor, se generó la búsqueda de disponibilidad de largos cables de  $MgB_2$ , generando de esta manera que gran número de empresas los fabriquen y que últimamente se encuentren como el primer producto comercial de su categoría. Una parte vital de este desarrollo ha sido también el potencial muy rentable del  $MgB_2$ , debido a sus bajos costos de sinterización en comparación de sus pares.

Entre los desarrollos más innovadores tenemos el sistema abierto de resonancia magnética, desarrollada por *ASG Superconductors* y *Paramed*, es uno de los ejemplos más directos (Figura 1.6). Sin ningún tipo de líquidos criogénicos (es decir, seco), un sistema en forma de  $U$  abierta utiliza un imán de  $18km$ , cintas *ex situ*  $MgB_2$  a  $20K$  que producen un campo magnético de  $0,5$  Tesla dentro de un agujero de unos  $60cm$  de acceso para el paciente. El pico del campo magnético en el conductor es de  $1,2$  Tesla. Se muestra una imagen del sistema comercial en la Figura 1.6. El desarrollo del imanes MRI (*Magnetic Resonance Imaging*) y RMN (*Resonancia Nuclear Magnética*) se llevaron a cabo con cables  $MgB_2$  *in situ* en forma de solenoide.



Figura 1.6: Primer sistema MRI comercial basado en  $MgB_2$  (*ASG Superconductors*)

Por otro lado, tenemos el ejemplo de la Universidad Tecnológica de Tampere, con bobinas

$MgB_2$  en seco, las cuáles se han aplicado para la calefacción mediante la inducción de alta energía eficiente. Al igual que el equipo de MRI, la bobina utiliza varios kilómetros de cable. Se muestra la bobina en la Figura 1.7, antes de ser encerrado en su cámara de vacío.

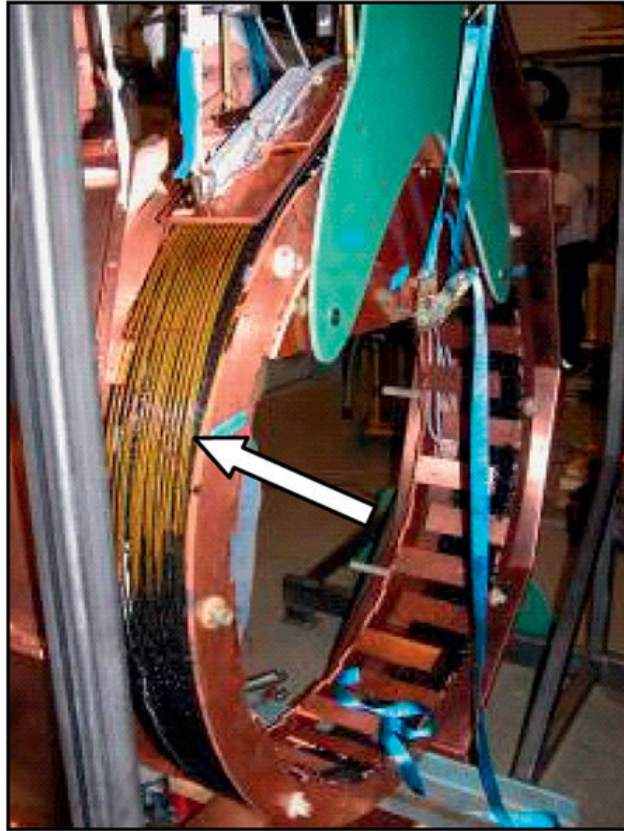


Figura 1.7: Calentador de inducción con bobina de  $MgB_2$  (indicada por la flecha) antes ser ingresada en su cámara de vacío para prueba.

Otras demostraciones exitosas de dispositivos basados en  $MgB_2$  se han llevado a cabo en todo el mundo, transformadores, sistemas de almacenamiento de energía magnética superconductora y cables de corriente continua. En conjunto, estas manifestaciones muestran tanto el gran atractivo y la diversidad de la aplicación del material, lo que sin duda tiene un potencial brillante, no menos debido a su asequible precio/rendimiento y su disponibilidad comercial en longitudes de más de  $1km$ .

## 1.5. Método *powder-in-tube*

La fabricación de alambres y cintas superconductoras de  $MgB_2$  se viene realizando ampliamente, para ello existen diversos métodos, entre ellos está el método *powder-in-tube* (PIT) que puede ser realizado siguiendo dos procedimientos diferentes. Uno de ellos es el método *ex situ* donde se usa  $MgB_2$  en polvo disponible comercialmente (puede ser dopado o modificado químicamente) que luego es colocado en una matriz (en forma tubo). El otro es el método *in situ* donde se utiliza  $Mg$  y  $B$  en polvo y se se envasan en un en una matriz metálica y, a continuación, se forma la fase  $MgB_2$  en el interior de la matriz debido al tratamiento térmico. Ambos métodos tienen éxito en la producción de cables y cintas de  $MgB_2$  obteniendo una densidad de corriente respetable [Glowacki 01].

La aplicación del método PIT inicialmente se realizó con superconductores de óxidos cerámicos, entre ellos con  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , pero se tiene problemas con la fragilidad de estos materiales [Bowker 92]. También se ha elaborado cables y cintas superconductoras de  $(Bi_{0.8}Pb_{0.2})_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\gamma}$  ( $BSCCO - 2223$ ) [López 06], donde con el uso adecuado del tratamiento térmico se logra incrementar la densidad de corriente crítica.

El enfoque PIT también ya se ha venido aplicando para fabricar cables  $MgB_2$  utilizando diversos metales como revestimiento, tales como  $Fe$  [Flükiger 03],  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Ni$ ,  $Cu - Ni$ , o  $Nb$  [Glowacki 02] y alternativamente matricez bimetálicas de plata/acero inoxidable y cobre/acero inoxidable [Glowacki 01].

### Proceso *ex situ*:

En el método *powder-in-tube in situ* la compactación del polvo  $MgB_2$  seguido por reducción de la sección transversal, estirado y laminado en la matriz metálica no causa ningún problema. Desde un punto de vista práctico, es mucho mejor para la fabricación de cables que para cintas, aunque parezca que el proceso de laminación densifica más el núcleo interno de  $MgB_2$ , mejorando conectividad intergranular y aumentando la capacidad de corriente crítica del conductor. Se presenta el método PIT *ex situ* en la Figura 1.8. El proceso recocido realizado posterior a la deformación ayuda a mejorar aún más la densidad de corriente crítica del conductor final.

Con el método PIT *ex situ* ya se han fabricado conductores utilizando matrices de plata, cobre y además estructuras bimetálicas de plata/acero inoxidable [Glowacki 01].

### Proceso *in situ*:

El enfoque alternativo, es el método PIT *in situ* donde polvos finos estequiométricos de  $B$  y  $Mg$  son ingresados a la matriz, para que mediante un tratamiento térmico se genere  $MgB_2$  en el interior de la matriz, es igualmente una buena solución, sin embargo, la deformación y los procesos de difusión sólido-líquido van a ser difíciles de controlar, ver Figura 1.9. Esto es en primer lugar debido a que los cables fabricados mediante la técnica *in situ* experimentarían una disminución  $\sim 25\%$  en la densidad, debido a la transformación de fase de  $Mg + 2(\beta - B) \rightarrow MgB_2$ , y en segundo lugar debido a la estabilidad de los boruros más altos a temperaturas más bajas [Glowacki 02].

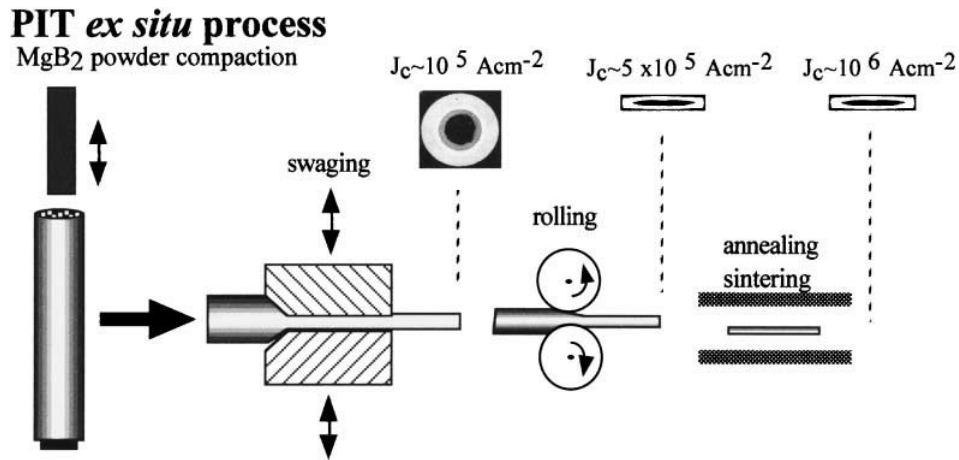


Figura 1.8: Esquema del proceso de fabricación de cables de  $MgB_2$  *ex situ* [Glowacki 02].

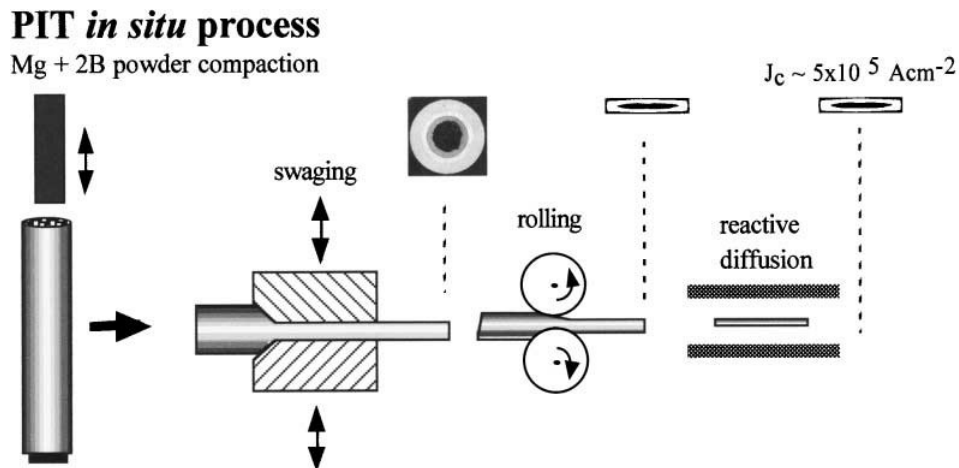


Figura 1.9: Esquema del proceso de fabricación de cables de  $MgB_2$  *in situ* [Glowacki 02].

En el caso del proceso *in situ* realizados en tubos de cobre se prefieren temperaturas de reacción más bajas con el fin de evitar la formación rápida de la aleación de  $Cu - Mg$ , lo cuál puede afectar a la uniformidad química del núcleo superconductor y la conductividad de la capa de  $Cu$ . Para evitar la difusión del  $Mg$  en el cobre uno puede utilizar barreras de difusión, tales como  $Ni$ ,  $Ta$ ,  $Nb$ , o  $Fe$  [Glowacki 02].

El método PIT *in situ* ya se ha aplicado para la elaboración de cables  $MgB_2/Fe$  y  $MgB_2/Ta/Cu$  usando  $Mg$  y  $B$  en polvo a presión ambiente [Fu 03]. También se ha aplicado para el caso de  $MgB_2/Cu$  y  $MgB_2/Ag$  [Soltanian 02]. Otros estudios del método PIT *in situ* muestran que un tiempo corto de sinterización causa menos reacción entre el magnesio y los materiales usados como matriz y mejora notablemente la densidad de corriente crítica [Soltanian 02].





## Capítulo 2

### Técnicas Experimentales

El procedimiento experimental se dividirá en cuatro etapas (detallado en el cuadro mostrado en la Figura 2.1): Análisis previos a las materiales (bloque amarillo izquierda), Acondicionamiento de la muestra (bloque amarillo central), Tratamiento térmico (bloque rojo central), Análisis posteriores al tratamiento térmico (bloque amarillo derecha).

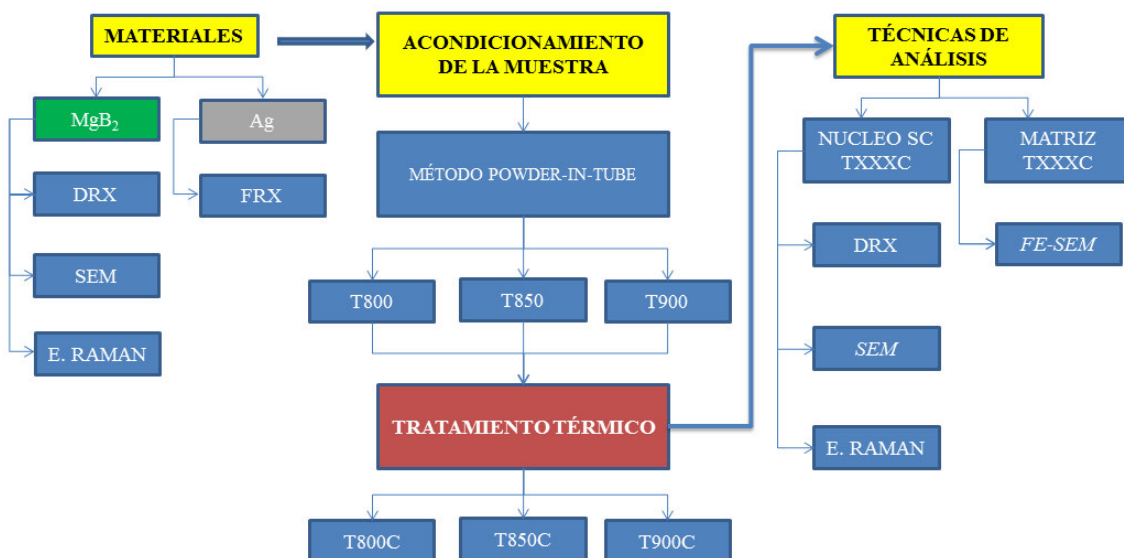


Figura 2.1: Cuadro del Proceso Experimental

En el cuadro de la Figura 2.1 se muestra las técnicas que se han utilizado en la tesis, en la etapa de los análisis previos a los materiales se utilizó la fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía Raman (ER). Luego de realizar el tratamiento térmico y la apertura de los cables para retirar mecánicamente los núcleos superconductores, se realizaron los análisis de estos por DRX, SEM y ER; y en caso del análisis de la superficie interna de la matriz de  $Ag$  se realizó por microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE - SEM), todas las técnicas mencionadas ya se han utilizado en investigaciones previas [Soltanian 02].

Ahora se dará una descripción de las técnicas a usar dentro de todo el trabajo.

## 2.1. Fluorescencia de Rayos - X (FRX)

La FRX es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X, que se genera al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La energía absorbida por los átomos de la muestra genera la producción de rayos X secundarios o de fluorescencia emitida por la muestra.

Estos rayos X secundarios tienen una intensidad proporcional a la concentración de cada elemento de la muestra, por ello al cuantificar esta radiación se determina la cantidad de cada elemento presente en la muestra. Ello se debe a que la radiación X incidente (primaria) expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente (secundaria), con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra. En la Figura 2.2 se muestra el principio de medición por fluorescencia de rayos X.

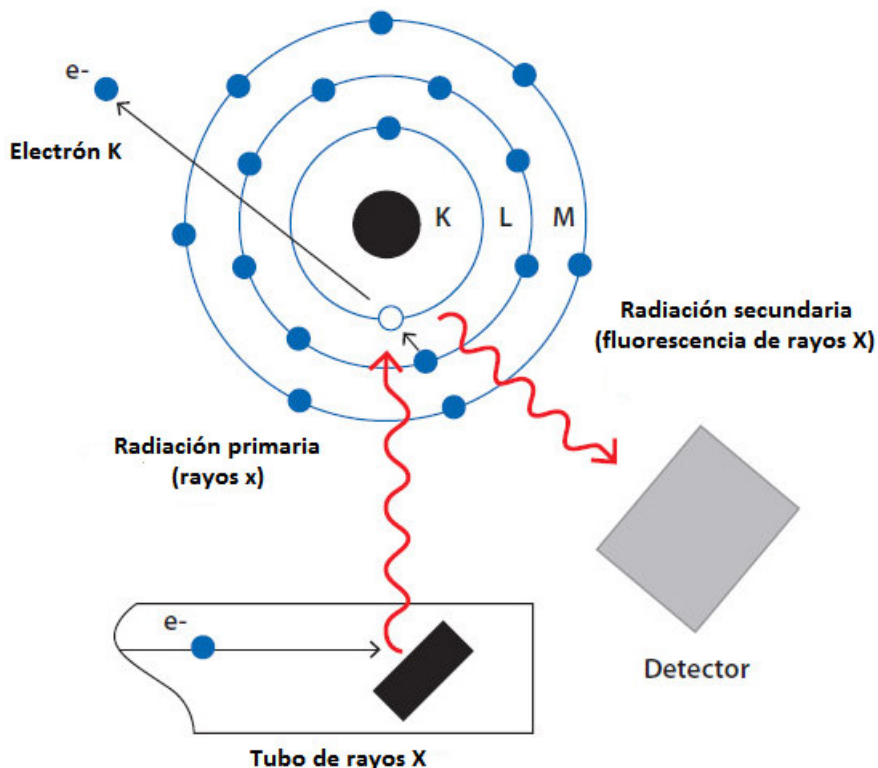


Figura 2.2: Principio de medición por fluorescencia de rayos X.

La FRX es la técnica empleada, generalmente, cuando se desea conocer con rapidez la com-

posición elemental de una muestra sólida, en polvo o líquida. Así mismo mediante la utilización de patrones adecuados es posible realizar el análisis cuantitativo de los elementos presentes. En la FRX el análisis de los espectros de emisión es normalmente cualitativo para elementos químicos con número atómico mayor de 4 ( $Be$ ). Ya que la energía de los fotones secundarios emitidos por la muestra es única para los átomos que la componen y al ser energías de los distintos niveles electrónicos, característicos para cada tipo de átomo, la radiación X emitida será característica para cada elemento; en principio, no dependerá de la sustancia química en la que se encuentre ya que en general estas radiaciones están originadas por transiciones entre los niveles electrónicos internos, cuyas energías no se ven afectadas por el tipo de enlace existente.

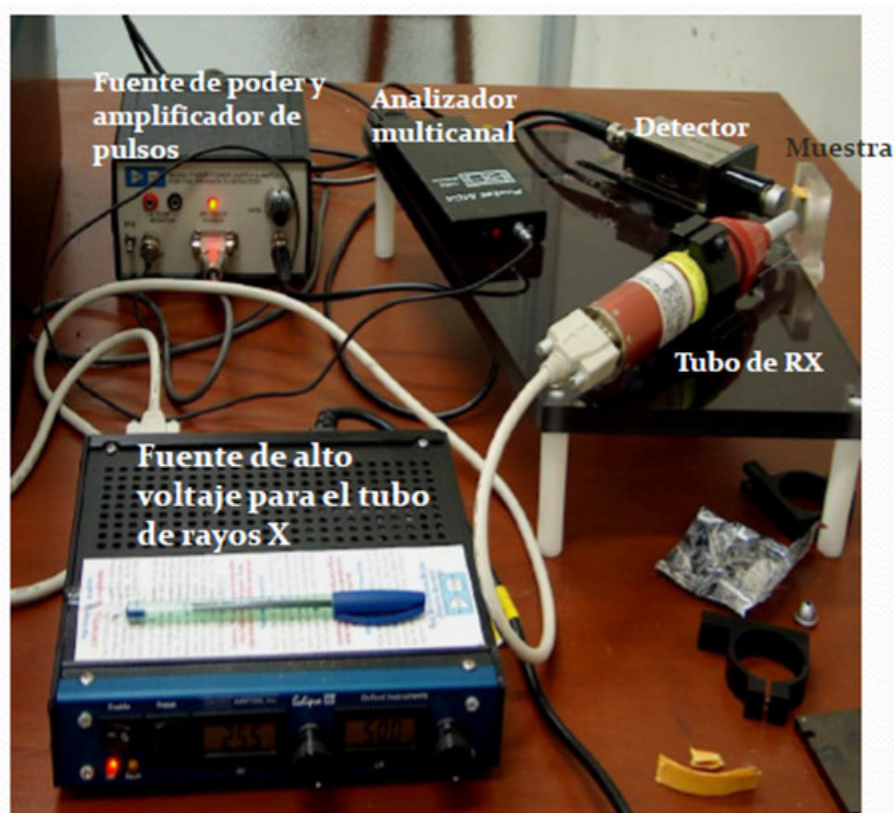


Figura 2.3: Equipo de Fluorescencia de Rayos - X (UNMSM).

La FRX al ser una técnica de muestreo versátil, rápida y no destructiva nos permite obtener resultados de la composición de la muestra y dependiendo de estos resultados y de la información que nos brinde (reconoce un gran número de elementos químicos no compuestos).

La matriz de  $Ag$ , fue analizada con la finalidad de conocer la cantidad de  $Ag$  presente, para ello se utilizó el equipo portátil de FRX del Laboratorio de Archeometría (ver Figura 2.3) donde se empleó el software PMCA, el cuál permite ver la variación de las cuentas en función de la energía o de los canales conforme transcurre el tiempo. La técnica se realizó en tres puntos distintos de la matriz de  $Ag$ , con un tiempo de 500s para la toma de datos.

## 2.2. Difracción de Rayos - X (DRX)

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide sobre un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones debido a la interacción con los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción. Este efecto tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones de la Ley de Bragg, la cuál relaciona la longitud de onda de los rayos X con la distancia interatómica y el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la difracción es de naturaleza no constructiva y el haz difractado es de muy baja intensidad.

La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina. Un difractómetro permite el registro electrónico de los haces difractados por una muestra cristalina en polvo al ser irradiado con un haz de rayos X monocromático como el de  $Cu K_{\alpha}$ .

Los métodos fotográficos permiten determinar una serie de parámetros estructurales de la muestra (distancias interplanares, parámetros de red, etc) a partir de la posición angular de las líneas de difracción sin tener en cuenta sus intensidades relativas. Mientras tanto, el difractómetro es un dispositivo diseñado especialmente para analizar la distribución de las intensidades difractadas por la muestra en función del ángulo de barrido  $2\theta$ , los haces difractados son analizados a través de una estrecha ranura de definición por un sistema detector que puede ser un contador proporcional, un contador Geiger Müller o un contador de centelleo. Los pulsos producidos son convenientemente amplificados por un circuito electrónico y se registran finalmente en un escalímetro digital o un registrador gráfico.

### Ley de Bragg

La técnica de difracción de rayos X (DRX) tiene su fundamento en la ley de Bragg en la cuál, teniendo una distribución de átomos como en la Figura 2.4 con sus correspondientes planos de reflexión de rayos X, la ley de Bragg establece que una interferencia constructiva ocurre cuando:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

La ecuación 2.1 relaciona el ángulo incidente  $\theta$  de la radiación X en el cristal con la distancia interplanar de la red cristalina ( $d$ ). Los valores de  $d$  son característicos de la especie cristalina.

Ahora bien, cuando un haz de rayos X se hace incidir sobre la muestra en polvo, éste se encuentra con una cantidad de cristalitos orientados al azar en muchas direcciones, como muestra la Figura 2.4(b). La geometría sólo permite detectar los rayos X reflejados bajo un ángulo  $\theta$  con relación al nivel de referencia. Una partícula posee una microestructura de granos o microcristalitos (*crystalites*) y contornos de granos (*grain boundaries*). En una muestra policristalina se tiene aproximadamente 80 % de cristalitos (con tamaños de grano  $\approx 10^{-6}m = 10^4 \text{ \AA}$ ) y 20 % de contornos de grano. Mediante la ley de Bragg se puede determinar las distancias interplanares (ver Figura 2.4(c)).

$$\begin{aligned}
d_{100} &= a \\
d_{120} &= a \cos \theta = a \frac{a}{\sqrt{a^2 + 4a^2}} = \frac{a}{\sqrt{5}} \\
\sin \theta_{100} &= \frac{\lambda}{2d_{100}} = \frac{\lambda}{2a} \\
\sin \theta_{120} &= \frac{\lambda}{2d_{120}} = \frac{\sqrt{5}\lambda}{2a} \\
\sin \theta_{100} &> \sin \theta_{120}
\end{aligned}$$

Luego entonces;  $\theta_{120} > \theta_{100}$ ,  $\theta_{120}\theta_{100} < \pi/2$  y  $d_{100} > d_{120}$ .

Un difractograma como el de la Figura 2.4 registra la intensidad de los rayos X difractados (reflejados según Bragg) en función del ángulo de barrido  $2\theta$ . Para el caso particular de una familia de planos  $hkl$ , de acuerdo con esta ley, se tiene:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}^{\lambda} \quad (2.2)$$

Donde el valor de la distancia interplanar  $d_{hkl}$  es característica de la estructura de los cristallitos y de los parámetros de red de la muestra que se analiza. El valor de  $\theta_{hkl}^{\lambda}$  obviamente depende de la longitud de onda  $\lambda$  de los rayos incidentes sobre el plano  $hkl$ .

En una muestra en polvo, la distribución espacial de las partículas asegura que cualquier familia de planos  $hkl$  se distribuya homogéneamente en todas las direcciones. La geometría de disposición del haz incidente, la superficie de la muestra y el detector sólo permiten detectar las reflexiones que ocurren en aquellos planos  $hkl$  que son paralelos al nivel de referencia.

### Espectrómetro de rayos X

Las diferentes muestras de  $MgB_2$  de esta tesis fueron analizadas en la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos con un difratómetro Brucker, modelo D8 Focus que utiliza la longitud de onda  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  de radiación  $K_{\alpha}$  del Cu, con voltaje de  $40 \text{ kV}$ , intensidad de corriente  $40 \text{ mA}$ . Para las mediciones, el ángulo  $2\theta$  de barrido fue en el rango de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  con un paso de  $0,02^\circ/s$  (el equipo se muestra en la Figura 2.5). Las muestras en polvo fueron colocadas en un portamuestra de aluminio de  $15 \text{ mm}$  de radio. La superficie fue nivelada con una lámina de vidrio para evitar fluctuaciones y desplazamiento de la muestra durante la medición.

El tamaño medio del cristalito,  $D$ , se puede estimar a partir del ancho del pico con la fórmula de Scherrer [Cullity 00]

$$D = \frac{0,916\lambda}{\beta_{hkl} \cos(\theta)_{hkl}} \quad (2.3)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de rayos X ( $1,5406 \text{ \AA}$ ),  $\beta_{hkl}$  es el ancho de la altura máxima media de un pico de difracción (en radianes), y  $\theta$  es el ángulo de difracción.

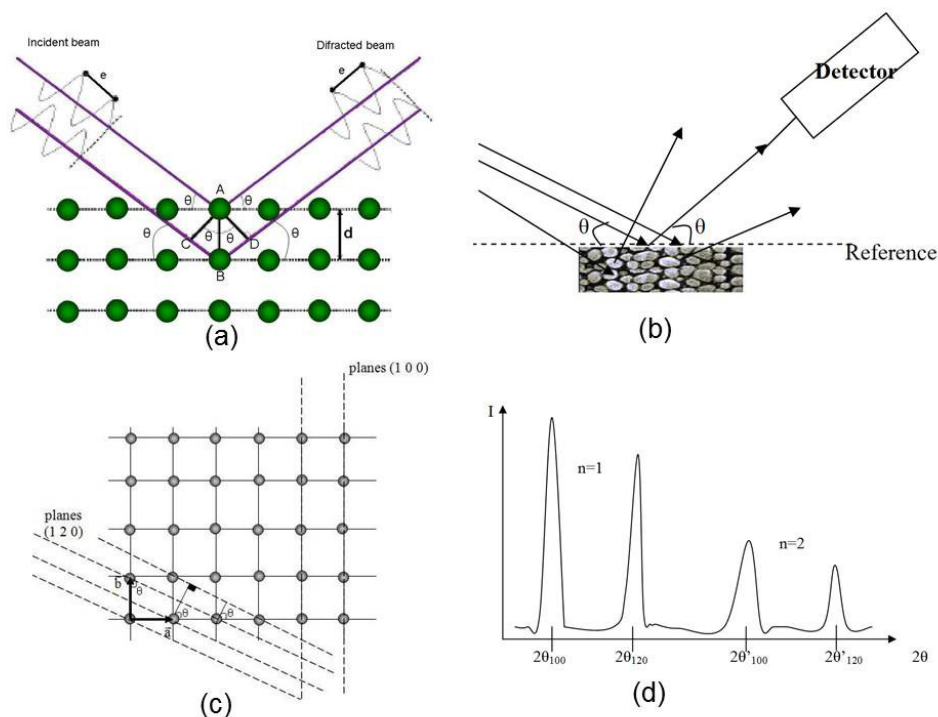


Figura 2.4: (a) Haces incidentes y reflejados en los planos  $d$  correspondientes a un arreglo de átomos, (b) haz de rayos X que inciden en una muestra en polvo; debido a que los cristallitos están orientados al azar, los rayos son reflejados en distintas direcciones, (c) familia de planos en una estructura cristalina donde  $a$ ,  $b$  y  $c$  son los parámetros de red, (d) representación de un difractograma de rayos X.

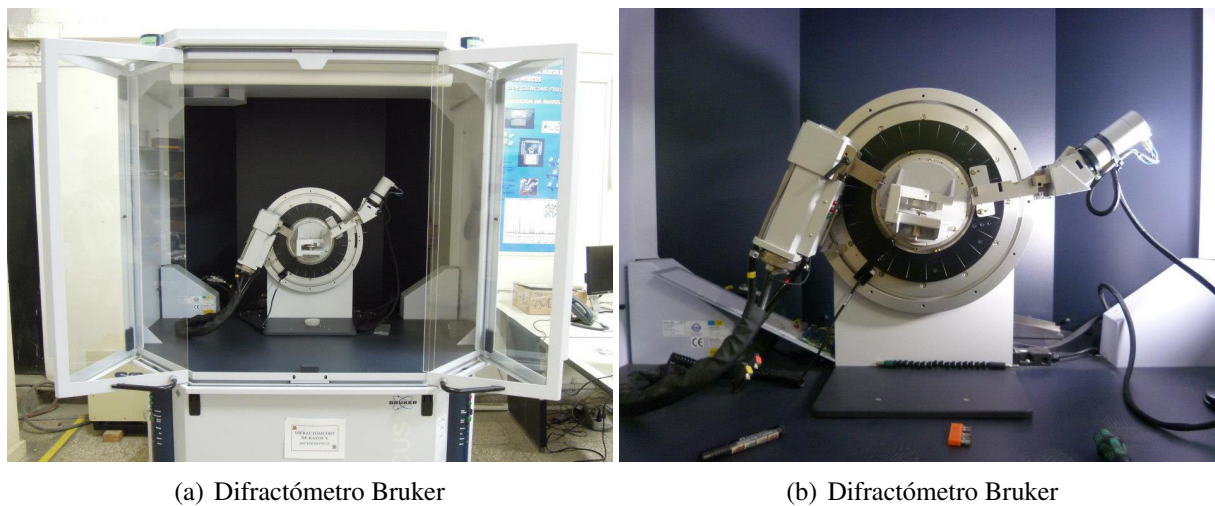


Figura 2.5: Difractómetro Bruker AXS Modelo D8 FOCUS

La fácil accesibilidad a la difracción de rayos X lo convierte en una técnica de gran ayuda, no sólo para identificación de las fases presentes, sino también para la identificación de la estructura de la red cristalina y para el modelamiento de la celda unitaria básica. Así, con el conocimiento de la composición química de un sólido y de los tamaños de los radios iónicos, los modelos estructurales pueden ser construidos y utilizados en los procedimientos de refinamiento del patrón de difracción de rayos X.

### Refinamiento Rietveld

El método Rietveld es un refinamiento de datos con un gran número limitado de reflexiones como los obtenidos mediante un difractograma de rayos X. Este ha sido originalmente interpretado como un método de refinamiento para estructuras cristalinas usando difracción de neutrones, pero hoy en día es usado también para difracción de rayos X [Young 95]. Así mismo, el método Rietveld requiere un conocimiento aproximado de la estructura cristalina de todas las fases de interés. En los softwares que utilizan el método Rietveld, el archivo de entrada requerido para calcular un patrón, incluye la simetría del grupo espacial, número de átomos, posiciones atómicas, factores de temperatura, sitios de ocupancia y parámetros de red. El refinamiento es realizado minimizando la diferencia entre los picos de difracción observados y calculados, mediante el uso del algoritmo de Newton-Rapson.

$$\sum_{i=1}^n \frac{(y_i - y_{ci})^2}{y_i} \quad (2.4)$$

Donde:  $y_i$  es la intensidad observada en el  $i$ -ésimo paso,  $y_{ci}$  es la intensidad calculada en el  $i$ -ésimo paso.

Las cuentas para cada intensidad  $y_{ci}$  son determinadas sumando las contribuciones de las reflexiones de Bragg.

$$y_{ci} = S_R \left[ \sum_p S_p Ab [S_K [|F_K|^2 F(2\theta_i - 2\theta_k) As L_K P_K]]_p + y_{bi} \right] \quad (2.5)$$

Donde  $S_p$  es el factor de escala para la fase  $p$ ,  $S_R$  es una función para modelar los efectos de la rugosidad de la superficie;  $Ab$  es el factor de absorción, el cual depende entre otros, del grosor de la muestra;  $F_K$  es el factor de estructura, el cual toma en consideración las multiplicidades de Wyckoff, el factor de temperatura, el número de átomos y las coordenadas de los átomos;  $F$  es el perfil de la función de reflexión, el cual aproxima los efectos de la instrumentación con las características de la muestra;  $As$  es un perfil de la función de asimetría;  $L_K$  es el factor de polarización de Lorentz, el cual considera la geometría del instrumento, polarización del haz incidente, factores de multiplicidad, así como también la relación entre el grosor del haz incidente con el tamaño de grano de la muestra;  $P_K$  es la función de orientación preferencial, el cual considera los índices de Miller;  $y_{bi}$  es la contribución de las difracciones que tienen intensidades muy pequeñas (también llamado "background").



La calidad de un buen refinamiento se mide mediante la superposición ("fit") entre el patrón experimental y el patrón calculado, esto es medido mediante los llamados "factores  $R$ " de Rietveld. El factor  $R$  estadísticamente esperado está dado por:

$$R_{exp} = 100 \left[ \frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{0i})^2} \right]^{1/2} \quad (2.6)$$

Donde  $N$  es el número de observaciones,  $P$  es el número de parámetros variables,  $y_{0i}$  es la intensidad observada en el paso  $i$ , el factor  $w_i$  se considera como  $w_i = 1 = p y_i$ .

El factor  $R$  del patrón calculado ( $R_{wp}$ ) está dado por:

$$R_{wp} = 100 \left[ \frac{\sum_i w_i (y_{0i} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_{0i})^2} \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

donde  $y_{ci}$  es la intensidad calculada en el paso  $i$ .

Por lo general, se usa la razón  $R_{wp}/R_{exp}$  para determinar la calidad del refinamiento y ésta es similar al parámetro  $\chi^2$  usado en el análisis estadístico de distribuciones, si esta relación arroja valores dentro del intervalo entre 1 y 2 indica que el refinamiento va por buen camino.

Para el refinamiento de los datos arrojados por la espectroscopía de rayos X de la muestra  $MgB_2$  sin tratamiento térmico se utilizó el programa FullProf. Para la superposición de los picos experimentales y calculado durante el refinamiento de los DRX de la muestra se consideró una función pseudo Voigt:

$$nL + (1 + n)G \quad (2.8)$$

Donde  $n$  es el parámetro de mezcla que puede ser definido como una función lineal de  $2\theta$ .

$$N = NA + NBx2\theta \quad (2.9)$$

Donde  $NA$  y  $NB$  son variables a ser refinadas.

En el presente trabajo, la escala individual de factores (descrito por el porcentaje de cada fase), el perfil, los picos de difracción y los demás parámetros variaron en todo momento durante el refinamiento. Un archivo de entrada del refinamiento realizado mediante el programa FullProf se muestra en el apéndice. El método Rietveld permitió obtener la información cristalográfica referido a:

- Parámetro de red: Los errores sistemáticos (causados por el desplazamiento de la muestra) fueron corregidos durante el refinamiento. La presencia de la única fase fue observada mejor durante el ploteo del refinamiento.
- Posiciones atómicas: Las posiciones de los átomos en la celda unitaria pudieron ser calculados.



## 2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Un microscopio electrónico de barrido (MEB) acoplado a un analizador de rayos X por dispersión de energía es un sistema analítico diseñado para la visualización y análisis de muestras microscópicas.

La preparación de muestras es, en general, sencilla. Los requisitos indispensables que deben cumplir son: ausencia de líquidos, es decir, la muestra tiene que estar seca y además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero no así en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se le recubre de una capa de algún material conductor tal como el carbón o el oro.

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que captadas con detectores adecuados, proporciona información acerca de la naturaleza de la muestra. Un MEB contiene tres de los detectores más comunes: el de electrones secundarios, el de electrones retrodispersados y el de rayos X. La señal de electrones secundarios de un MEB proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de retrodispersados da una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico.

La parte principal de un MEB es la denominada columna de electrones (ver Figura 2.6) la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos:

- Un cañón de electrones con filamento que actúa como emisor.
- Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y así reducir a un diámetro muy pequeño el haz producido por el filamento.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizados sobre la superficie de la muestra.
- Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.
- Sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores en forma de imágenes en un monitor PC, fotografía, espectro de elementos, etc.

En la Figura 2.6 se observa cómo se produce el haz de electrones en el filamento de un MEB. Este haz se dispersa a su entrada en la columna y las lentes electromagnéticas o lentes condensadoras son las encargadas de reducir su diámetro de las  $5-50\mu m$  que por lo general tienen el punto de cruce a los  $2-20nm$ , que se utiliza en la sonda que barre la muestra. El sistema de barrido, por lo general alojado en la lente objetivo, hace mover al haz un número determinado de líneas (por ejemplo 512) a lo largo de la superficie barrida, repitiéndose el proceso indefinidamente. La figura muestra los detectores, uno que detecta los electrones secundarios y son utilizados para la formación de la imagen de la muestra y otro detector de rayos X, el cual captura este tipo de señal, con la que se obtiene un espectro de elementos; es decir, un análisis químico elemental de muestras. Por lo general, este último es llamado espectro de dispersión de energía de rayos X (EDX por sus siglas en inglés de *Energy dispersive X-ray*).

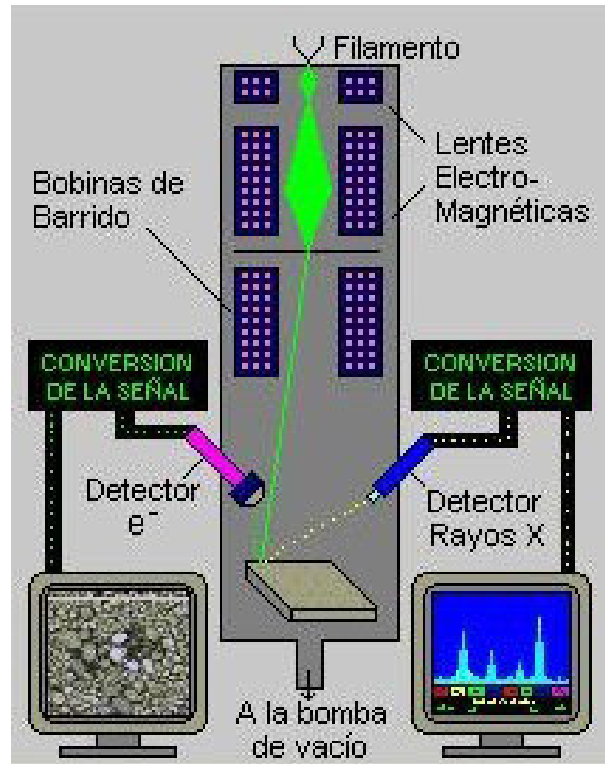


Figura 2.6: Diseño de una microscopio electrónico de barrido.

Las micrografías se pueden utilizar para contar los  $N$  diámetros de las partículas con la ayuda del software ImageJ. Para ensamblar el histograma de los tamaños de partículas se utiliza para método Sturges [Aragón 12]. La anchura de cada bin ( $W$ ) del histograma se obtiene de la relación:  $W = (D_{max} - D_{min}) = k$ , donde  $k = 1 + 3,322\log(N)$ . Este histograma puede ser modelado con una distribución logarítmica normal:

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma D} \exp \left[ -\frac{\ln^2(D/D_0)}{2\sigma^2} \right] \quad (2.10)$$

Donde  $D_0$  es el diámetro promedio y la distribución representa el grado de polidispersidad de la distribución del tamaño. El diámetro correspondiente al máximo de la función está dada por  $D_{max} = D_0 \exp(-\sigma^2)$ , el diámetro medio  $\langle D \rangle = D_0 \exp(\sigma^2/2)$  y la desviación estándar es de  $\sigma_D = \langle D \rangle \sqrt{e^{\sigma^2} - 1}$ .

Las mediciones se realizaron con un microscopio electrónico de barrido *JEOL*, modelo *JSM - 700*, que opera a  $200\text{keV}$ , en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto de Ciencias Biológicas de la Universidad de Brasilia.

## 2.4. Microscopía Electrónica de Emisión de Campo (FE-SEM)

El microscopio electrónico de barrido, conocido por sus siglas inglesas SEM, utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (un filamento en un inicio) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.

El uso de un cañón de emisión de campo (*Field Emission Gun, FEG*) como fuente de electrones, proporciona haces de electrones de alta y baja energía más focalizados en los nuevos microscopios, esto permite mejorar la resolución espacial.

### El Microscopio SEM con cañón de emisión de campo (FE-SEM)

Los nuevos microscopios SEM trabajan utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión de campo (*Field Emission Gun, FEG*) que proporcionan haces de electrones de alta y baja energía más focalizados, lo que permite mejorar la resolución espacial, minimizar cargas sobre el espécimen a observar, causando además menos daños en muestras sensibles.

En los microscopios electrónicos estándar, los electrones se generan principalmente por el calentamiento de un filamento de tungsteno por medio de una corriente a una temperatura de aproximadamente  $2800^{\circ}\text{C}$ . A veces, los electrones son producidos por un cristal de hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ) que está montado en un filamento de tungsteno. Esta modificación resulta en una mayor densidad de electrones en el haz y una resolución mejor que con el dispositivo convencional. En un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE) no se emplea calentamiento, pero si es empleada una fuente "fría". Una aguja de tungsteno muy fino y afilado (diámetro de la punta  $10^{-7}$  -  $10^{-8}\text{m}$ ) funciona como un cátodo en frente de un ánodo primario y secundario. El voltaje entre el cátodo y el ánodo está en el orden de magnitud de 0,5 a 30 KV. Debido a que el haz de electrones producida por la fuente de FE es de aproximadamente 1000 veces más pequeño que en un microscopio estándar, la calidad de imagen es marcadamente mejor. Como la emisión de campo requiere un vacío extremo ( $10^{-8}$  Torr) en la columna del microscopio, un dispositivo que está presente regularmente descontamina la fuente de electrones con una corriente flash. En contraste con un filamento de tungsteno convencional, una punta FE teóricamente es para toda la vida, siempre que el vacío se mantenga estable.

La toma de datos de este análisis se realizó en el Instituto de Ciencias y Materiales de Sevilla – España (ICMSE), con un Microscopio SEM, modelo Hitachi S4800 SEM-FEG de alta resolución (1-3 nm). Dotado de analizador EDX Bruker X Flash Detector 4010 con una resolución de 133 eV. Cañón de emisión de campo y detector STEM.

El SEM del ICMSE puede dar el resultado de EDX sobre una gráfico de intensidad vs energía o también superponer cada elemento sobre la imagen de SEM y observar donde es mas fuerte la coloración, los datos de EDX que se han obtenido de este análisis son de la última forma, así es posible, saber directamente que elementos tienes sobre la imagen que observas y no indirectamente sobre una gráfica.

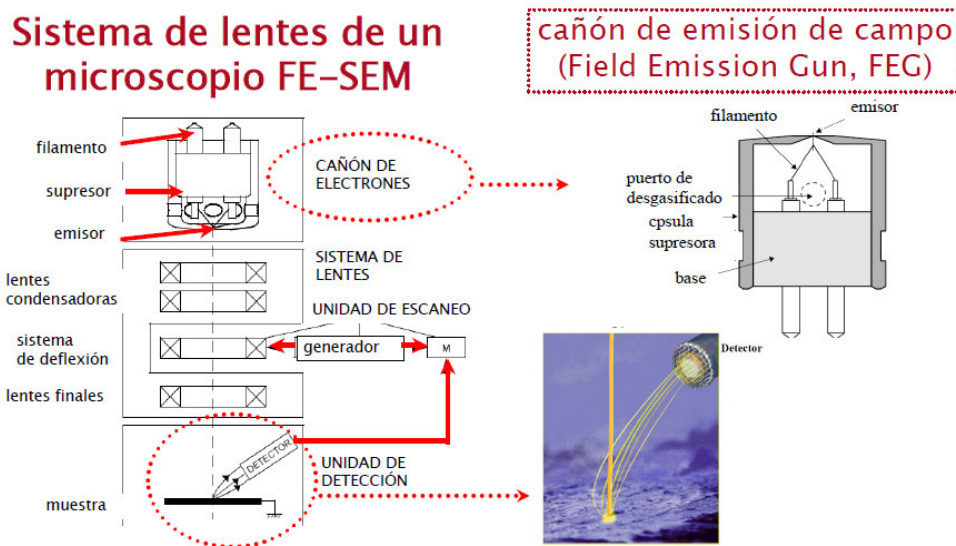


Figura 2.7: Diseño de una microscopio electrónico de barrido de emisión de campo.



Figura 2.8: Microscopio SEM (ICMS – España)

## 2.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica excelente para investigar excitaciones elementales de baja energía, en particular en los superconductores. Fue una de las primeras técnicas espectroscópicas para revelar tanto la existencia del gap superconductor y su fuerte acoplamiento a algunos de los fonones activos Raman [Martinho 03].

El efecto Raman es un fenómeno de dispersión inelástica de luz en torno de la frecuencia de una luz monocromática incidente que ilumina una muestra con frecuencia  $\nu_0$  dando información de los cambios de la muestra al pasar a otra frecuencia  $\nu_1$  [Ferraro 94]. La diferencia de frecuencias ( $\nu_0 - \nu_1$ ), puede ser positiva o negativa, generalmente se llama la frecuencia Raman o Raman Shift. El efecto Raman se produce cuando la luz incidente excita las moléculas de la muestra que posteriormente dispersa la luz. La mayor parte de la luz dispersada se encuentra en la misma longitud de onda que la luz incidente (dispersión elástica o Rayleigh). Sin embargo,

una pequeña parte de la radiación dispersada puede tener una longitud de onda diferente. Esta luz dispersada inelástica se llama dispersión Raman. Este cambio de la frecuencia y la diferencia en la energía corresponde a un cambio en la energía vibracional de una molécula. La diferencia de las energías entre el fotón incidente y el fotón dispersado Raman es igual a la energía de vibración de la molécula que sufre la dispersión. En la Figura 2.9 se muestra en principio de medición de la espectroscopía Raman.

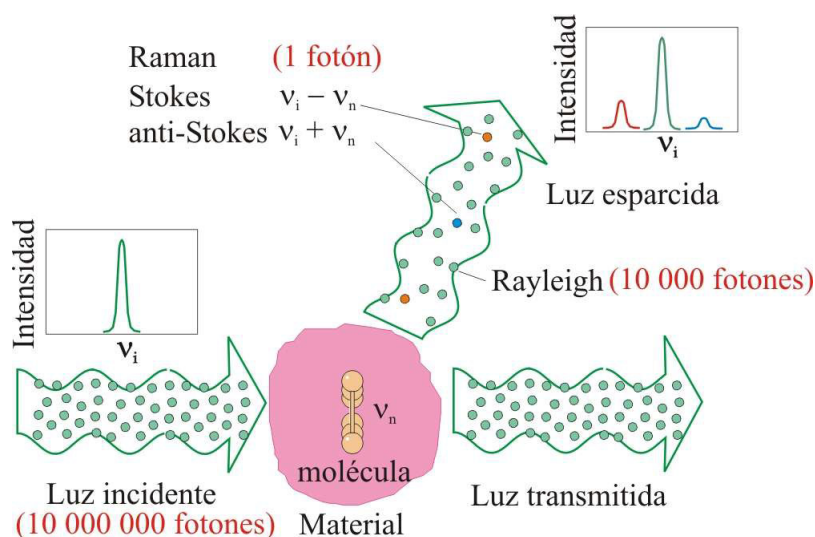


Figura 2.9: Principio de medición de la espectroscopía Raman [Web site 1].

Si la molécula pierde energía durante este proceso, la luz dispersada se denomina radiación Stokes y si la molécula gana energía, se denomina radiación anti-Stokes. Una gráfica de la intensidad de luz dispersada en función de la diferencia de energías en un espectro Raman, mostrará la concentración de las moléculas en la muestra a través de las intensidades de los picos. La  $\mu$ -Raman es una de las técnicas más poderosas para el estudio de la estructura molecular y es el principal método de análisis químico no destructivo.

La espectroscopía raman ha demostrado ser una técnica útil para el estudio de las propiedades físicas de los superconductores de alta temperatura. Excitaciones vibratorias, magnéticos y electrónicos de red se han investigado y han proporcionado información importante sobre posibles mecanismos para la superconductividad [Thomsen 89]. Inicialmente se trabajó con óxidos de  $Cu$  pero con el descubrimiento del  $MgB_2$  se atrajo rápidamente el interés de la comunidad Raman. Muchas de las contribuciones exploraron el modo de fonones  $E_{2g}$  de  $MgB_2$  con un fuerte acoplamiento a la conducción electrónica de bandas- $\sigma$  [Rafailov 01].

Los espectros raman del  $MgB_2$  ya reportados en la literatura, tanto policristalinas y pequeños cristales individuales, contiene principalmente las mismas estructuras: Bandas anchas que se extienden desde 300 hasta  $1,600\text{cm}^{-1}$ . El pico principal está  $\approx 600\text{cm}^{-1}$  entre  $486$  y  $665\text{cm}^{-1}$  y se asocia generalmente con el modo de  $E_{2g}$  [Rafailov 01] [Kunc 01].

### 2.5.1. Microscopía Raman

La base del instrumento Raman se compone principalmente de una fuente de excitación, detector óptico, monocromador y un sistema de registro. El tamaño de la muestra y el punto focal son del orden de uno a unas pocas micras. El objetivo principal del microscopio es excitar, recoger y juntar la radiación Raman de manera muy eficiente de la muestra al espectrómetro y proporcionar visualización a gran aumento. El rayo láser es dirigido a la muestra por espejos y colimadores. Para tomar imágenes Raman el rayo láser es desenfocado a través de la adaptación del colimador de haz para iluminar un área de la muestra. Luego, la luz dispersada por la materia forma la imagen. Dos espejos del instrumento realizan la función de microsondas Raman.

Para las medidas de los espectros  $\mu$ -Raman se ha utilizado un laser YAG con  $\lambda = 785nm$ , en un espectrómetro Raman RH800-Horiba Jobin-Yvon con una red holográfica de 600 líneas /mm y una resolución de  $2cm^{-1}$  equipado con un detector CCD refrigerado con aire, con una abertura espacial de  $1000\mu m$ , se muestra el espectrómetro en la Figura 2.10.

Uno de los problemas inherentes a la adquisición de cualquier señal es el ruido presente en la medida. En el caso de la obtención de espectros Raman los ruidos mas habituales son: el ruido shot, que es el resultado de la naturaleza aleatoria de la luz y es una fuente de ruido inevitable en la medida de espectros Raman; el ruido generado por la muestra, que incluye emisiones ópticas no deseadas y generadas por la propia muestra como es el caso de la fluorescencia, es los espectros Raman suele presentarse como una suave curvatura de la línea base y puede alcanzar una intensidad que llegue a enmascarar por completo la intensidad de algún modo Raman; también tenemos el ruido por instrumentación, ruido computacional y el ruido de fuentes externas, pero principalmente suceden los dos primeros.

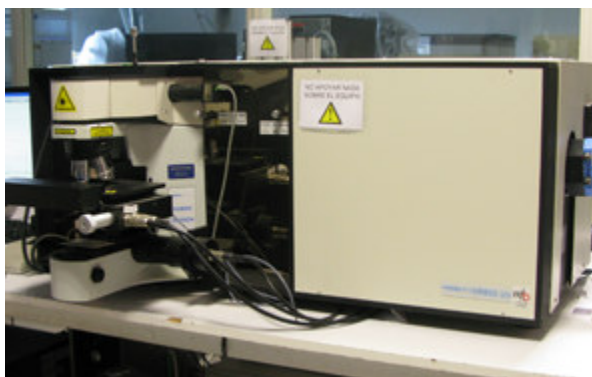


Figura 2.10: Microscopio Raman (ICMS - España).

### 2.5.2. Espectro Raman del $MgB_2$

Se inicia con el análisis de simetría de los espectros de vibración. El grupo de puntos de la estructura  $AlB_2$  es  $D_{6h}$ . Un análisis del factor de grupo produce la descomposición de la

representación de coordenadas.

$$B_{1g} + E_{2g} + 2A_{2u} + 2E_{1u} \quad \text{en } \Gamma \quad (2.11)$$

y

$$A_{1g} + E_{1g} + A_{2u} + B_{2u} + E_{1u} + E_{2u} \quad \text{en } A \quad (2.12)$$

En el punto  $\Gamma$ ,  $A_{2u}$  y  $E_{1u}$  refiriéndose a las traslaciones rígidos ( $\omega = 0$ ). Construir entonces operadores de proyección encontramos las bases que abarcan las representaciones irreducibles de las ecuaciones 2.11 y 2.12 es decir, los respectivos patrones de desplazamiento de fonones en  $\Gamma$  y A, respectivamente. Se muestran en las figuras 2.11 y 2.12, con los modos de organización (por columnas) en el orden decreciente de frecuencias propias  $MgB_2$ . Los patrones que se muestran en la Figura 2.12 están organizados de modo que sean los "puntos finales" de esas ramas  $\Gamma$ -A de la dispersión de fonones que comienza con el patrón correspondiente en la Figura 2.11. Esto significa que por ejemplo, los tres patrones en la última columna de la Figura 2.12 son los puntos finales de las ramas acústicas [Kunc 01].

Debido a la estructura hexagonal sencilla del  $MgB_2$  (grupo espacial  $P6/mmm$ ), tiene cuatro modos ópticos en el punto  $\Gamma$  de la zona de Brillouin: Un modo silencioso en  $B_{1g}$  (en  $87,1 \text{ meV}$ ,  $\approx 700 \text{ cm}^{-1}$ ), el modo Raman  $E_{2g}$  (en  $74,5 \text{ meV} \approx 600 \text{ cm}^{-1}$ ), el infrarrojo activo  $E_{2u}$  (a  $40,7 \text{ meV} \approx 330 \text{ cm}^{-1}$ ) y los modos  $A_{2u}$  (en  $49,8 \text{ meV} \approx 400 \text{ cm}^{-1}$ ), donde sólo el modo  $E_{2g}$  es activo Raman y tiene fuerte acoplamiento para la conducción electrónica de bandas  $\sigma$ . El fonón  $E_{2g}$  óptico ha sido encontrado teóricamente, ubicado entre las frecuencias de  $515$  a  $665 \text{ cm}^{-1}$ , y las características observadas en los espectros Raman de  $MgB_2$  puro alrededor de  $600 \text{ cm}^{-1}$  (ancho  $\approx 300 \text{ cm}^{-1}$ ) son atribuidas a este modo. La ampliación significativa de este pico Raman surge principalmente del fuerte acoplamiento electrón-fonón del modo  $E_{2g}$  en el plano de boro parcialmente ocupado de bandas  $\sigma$  cerca de la superficie de Fermi, que es debido a su gran anarmonicidad [Li 08].

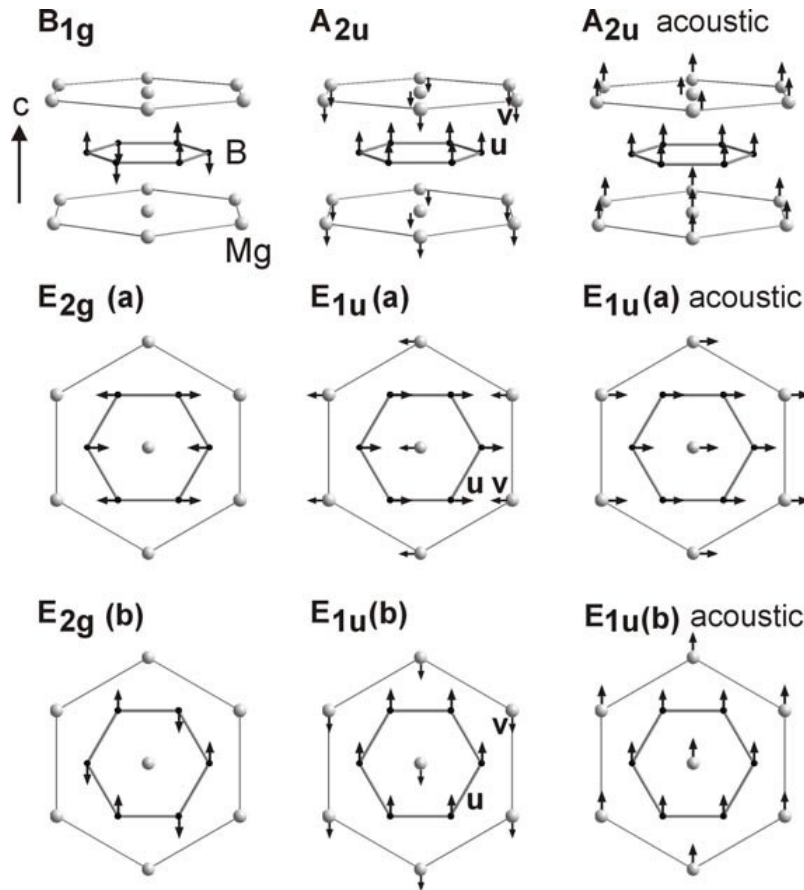


Figura 2.11: Patrones de desplazamiento de fonon de los modos zona centro ( $\Gamma$ )  $MgB_2$  (la estructura  $AlB_2$ , grupo de puntos  $D_{6h}$ ), en el orden decreciente de frecuencias. Las etiquetas (a), (b) denotan los diferentes patrones correspondientes a los modos  $E$  degenerados. Para los patrones  $A_{2u}$  y  $E_{1u}$  (ópticos) a ser modos propios, los desplazamientos  $u, v$  de las dos subredes tienen que ser tal que el centro de la celda unidad de masa se mantiene en reposo, es decir,  $u : v = M_{Mg} : 2M_B$ . El modo  $E_{2g}$  es activo Raman, los modos  $A_{2u}$  y  $E_{1u}$  activos infrarrojos, y el  $B_{1g}$  modo silencio [Kunc 01].



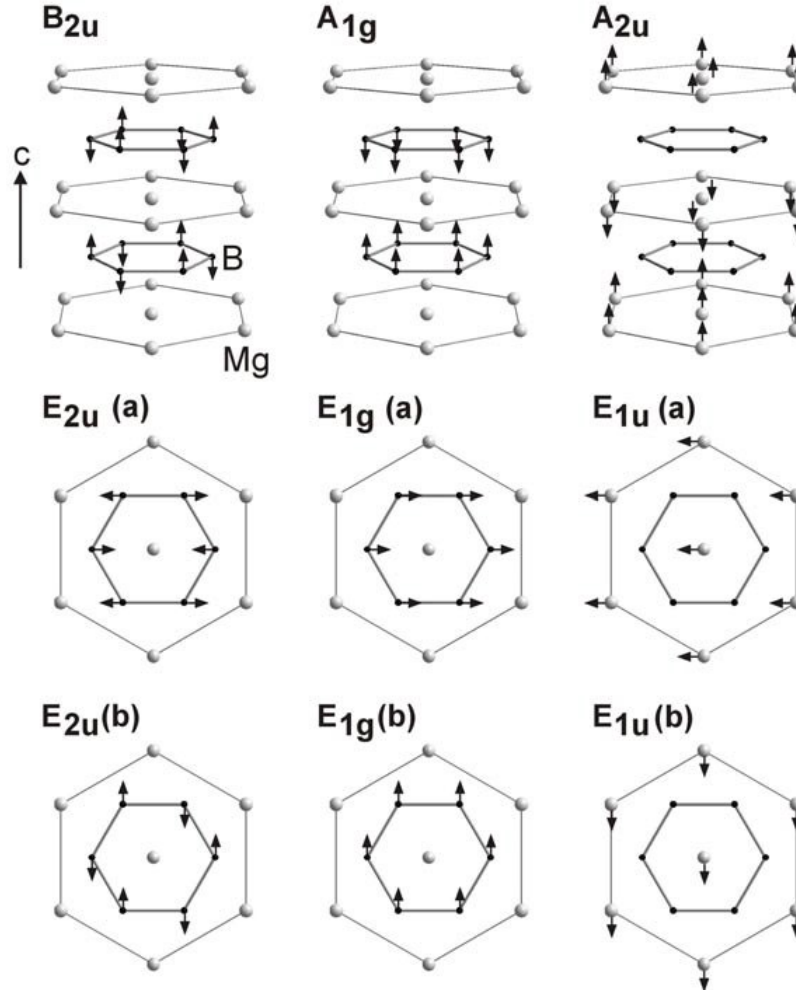


Figura 2.12: Simetría de los patrones de desplazamiento determinados para los modos de la zona de frontera en el punto A de la zona de Brillouin hexagonal. Sólo una capa de  $MgB_2$  se muestra en los patrones de  $E$ , y se entiende que los átomos equivalentes por encima y por debajo de la capa muestran vibración en direcciones opuestas. Los patrones están dispuestos de manera que pertenecen a la misma rama de la dispersión de fonones  $\omega_i(\vec{k})$  como los modos  $\Gamma$  correspondientes en la Figura 2.11; por ejemplo, los tres patrones de la última columna son los "puntos finales" de las ramas acústicas [Kunc 01].

## 2.6. Acondicionamiento de la Muestra según el método PIT

Se ha trabajado con  $MgB_2$  en polvo disponible comercialmente (nominalmente 99 % de pureza) fabricados por *Alfa-Aesar*, y con matrices de plata ( $Ag$ ), material que ha sido elegido por sus propiedades de dureza y resistencia a la tracción [Malagoli 02]. Se ha reportado que la  $Ag$  por ser fácilmente deformable se convierte en la mejor alternativa para materiales de matriz, especialmente para algunas aplicaciones tales como los imanes superconductores [Soltanian 02].

Previamente al acondicionamiento de muestra se ha estimado la pureza de la matriz de  $Ag$  mediante la fluorescencia de rayos X y se ha corroborado la pureza del  $MgB_2$  por difracción de rayos X (DRX), así como se ha realizado en otros trabajos [Yamamoto 03]. Las matrices de  $Ag$  inicialmente tenían una longitud de 1,5 cm, con un diámetro interno 4 mm y un diámetro externo de 6 mm, se muestra la matriz utilizada en la Figura 2.13.



Figura 2.13: Sección transversal de la matriz de  $Ag$ .

La secuencia realizada fue:

1. Cerrar un lado la matriz de  $Ag$  con la ayuda de una prensa y un alicate, como se muestra en la Figura 2.14.
2. Introducir la muestra superconductora en polvo de  $MgB_2$  en la matriz de  $Ag$ , con la ayuda de un pequeño embudo.
3. Cerrar el otro lado de las matrices de  $Ag$  con la ayuda de una prensa y un alicate.
4. Repetir la secuencia para las otras dos matrices, para así obtener las tres muestras para los tratamientos térmicos de 800, 850, 900°C.

Las muestras fueron colocadas en el centro de una barqueta de alumina, una a una para cada tratamiento térmico, como se muestra en la Figura 2.14.

En el proceso de elaboración de cables  $MgB_2$  se debe de tener en cuenta que:

Hasta el momento, se ha reportado el uso de diferentes matrices metálicas para cables  $MgB_2$ . Sin embargo, el hierro ( $Fe$ ) ha captado mucho interés para cables o cintas  $MgB_2$  debido a que

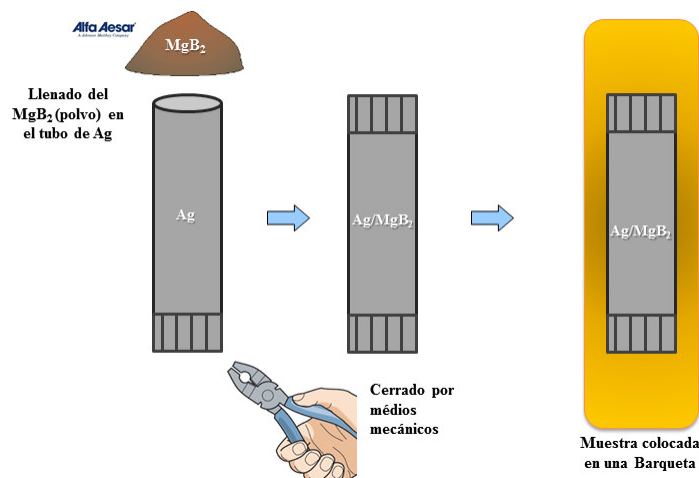


Figura 2.14: Esquema *powder-in-tube* (PIT) utilizado.

el  $Fe$  es un elemento que posee relativamente alta densidad de corriente crítica en contraste con otras matrices [Yamamoto 03].

Con el fin de transferir corriente al superconductor y lograr la estabilización criogénico adecuada, es esencial elegir una matriz que no desarrolle una barrera aislante de óxido en la interfaz con el superconductor, condición que cumple la  $Ag$  adecuadamente [Glowacki 01].

Probablemente, el problema más crítico es evitar la oxidación del producto final, para obtener una temperatura crítica óptima y una buena conectividad intergranular, una solución es realizar el proceso de colocación del polvo de  $MgB_2$  en la matriz metálica y el tratamiento térmico en vacío o bajo una atmósfera protectora como por ejemplo  $Ar$ , esto debe ser aplicado durante la compactación y también para evacuar los gases restantes [Soltanian 02] [Yamamoto 03].

Este trabajo de tesis presenta a la  $Ag$  peruana como una alternativa de matriz metálica, ya que de acuerdo con lo reportado en el informe anual del Servicio Geológico de los Estados Unidos (*United States Geological Survey* - USGS), las estimaciones señalan que la producción mundial de  $Ag$  durante el 2013 alcanzó un total de 23800 toneladas métricas y que los principales países productores de  $Ag$  son México, China y Perú con 5400, 4000 y 3500 toneladas métricas respectivamente [USG 14].

## 2.7. Tratamiento Térmico

El tratamiento térmico engloba distintas técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Cuando un material es calentado o enfriado, su estructura y su composición química o física sufren cambios como: fusión, solidificación, cristalización, oxidación, descomposición, transición, expansión, sinterización, etc. Estas transformaciones se pueden medir, estudiar y analizar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura.

El tratamiento térmico es una de las etapas más importantes del método PIT, ya que tiene por finalidad mejorar el ordenamiento de los granos del compuesto en polvo, lograr que tengan una mejor conectividad con lo cuál se obtendrá una mayor  $J_c$ , es decir, mayor conducción.

Es importante hacer un análisis preciso, de la temperatura a la que las muestras serán tratadas, incluso es necesario comparar con tratamientos que reporta la literatura, esto a fin de conocer la máxima temperatura permitida sin sobrepasar el punto de fusión. Se ha reportado que en el proceso de fabricación de cables  $MgB_2$  por el método PIT, estos mostraron una mejora notable en la temperatura crítica  $T_c$ , densidad de corriente crítica  $J_c$  y microestructura tras el proceso térmico [Yamamoto 03]. Por ello el objetivo fundamental de este trabajo se centra en los efectos de los tratamientos térmicos del método PIT.

Para el tratamiento térmico, se ha utilizado un horno tubular marca LENTON LTF-PTF, Modelo 16/610, mostrado en la Figura 2.15.



Figura 2.15: Horno Tubular LENTON LTF-PTF, Modelo 16/610 (UNMSM).

El cronograma de los tratamientos térmicos se muestra en la Figura 2.16, las temperaturas elegidas en los tratamientos térmicos ya se han utilizado dentro de estudios realizados sobre cables  $MgB_2$  [Varghese 09]. A continuación se describe la secuencia del proceso térmico:

1. Luego de realizar el acondicionamiento de las muestras, se procedió a colocar a la primera en el centro de una barqueta.
2. Primer tratamiento térmico: la primera muestra fue introducida en el foco central del horno. El calentamiento se realizó a  $100^{\circ}C/h$  ( $1,7^{\circ}C/min$ ) durando  $\approx 8$  horas, tomando como

inicio la temperatura ambiente ( $\approx 25^\circ\text{C}$ ) hasta llegar a los  $800^\circ\text{C}$  para luego mantenerse en esta temperatura por 2 horas, esta temperatura es denominada temperatura de estabilidad; acabado este tiempo se programó la rampa de descenso a  $100^\circ\text{C}/\text{h}$  ( $\approx 1,7^\circ\text{C}/\text{min}$ ), proceso que tiene una duración de  $\approx 8$  horas.

3. Segundo tratamiento térmico: la segunda muestra fue colocada igual que en el primer tratamiento. El calentamiento se realizó a  $100^\circ\text{C}/\text{h}$  ( $1,7^\circ\text{C}/\text{min}$ ) durando  $\approx 8,5$  horas, tomando como inicio la temperatura ambiente ( $\approx 25^\circ\text{C}$ ) hasta llegar a  $850^\circ\text{C}$  y luego mantenerse en esta temperatura por 2 horas; acabado esto se programó la rampa de descenso a  $100^\circ\text{C}/\text{h}$  ( $\approx 1,7^\circ\text{C}/\text{min}$ ) teniendo una duración de  $\approx 8,5$  horas.
4. Tercer tratamiento térmico: la tercera muestra fue colocada igual que el primer tratamiento. El calentamiento se realizó a  $100^\circ\text{C}/\text{h}$  ( $1,7^\circ\text{C}/\text{min}$ ) durando  $\approx 9$  horas, tomando como inicio la temperatura ambiente ( $\approx 25^\circ\text{C}$ ) hasta llegar a los  $900^\circ\text{C}$  y luego mantenerse en esta temperatura por 2 horas; acabado este tiempo se programa la rampa de descenso a  $100^\circ\text{C}/\text{h}$  ( $\approx 1,7^\circ\text{C}/\text{min}$ ) teniendo una duración de  $\approx 9$  horas.
5. Finalmente, luego del tratamiento térmico se realizó el corte longitudinal de las matrices para que el núcleo superconductor y la matriz sean caracterizadas mediante las técnicas mencionadas previamente.

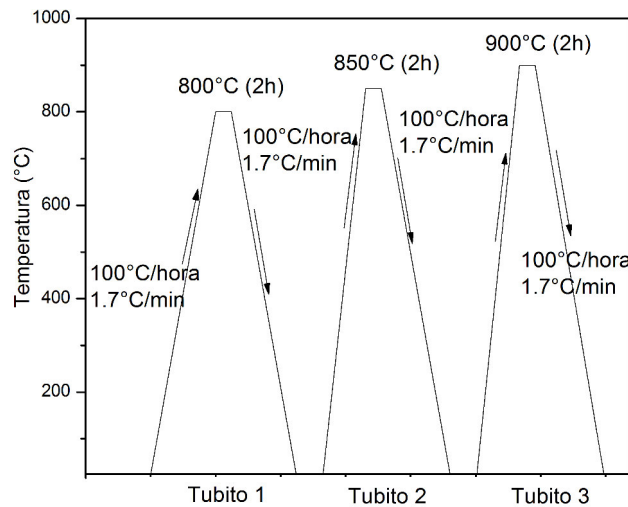


Figura 2.16: Cronograma de Tratamientos Térmicos.

Gran parte de los tratamientos térmicos realizados en la elaboración de cables y cintas superconductoras se llevan a cabo bajo una atmósfera de  $\text{Ar}$  [Zhang 07], y después se enfría dentro del horno a temperatura ambiente; para evitar que la muestra se contamine.

Además, se ha reportado que aplicar un tratamiento térmico de corto tiempo en la fabricación de cables  $\text{MgB}_2$  con matrices de  $\text{Ag}$ , mejora notablemente la  $J_c$ , además evita la reacción de  $\text{Mg}$  con  $\text{Ag}$  [Soltanian 02].



# Capítulo 3

## Análisis y Discusión de Resultados

En este capítulo se muestra los resultados de los análisis previos al tratamiento térmico, es decir la pureza de la matriz de  $Ag$  y el control de calidad del  $MgB_2$ , además de los análisis posterior al tratamiento térmico, donde se analizó el núcleo superconductor en polvo y la matriz de  $Ag$ .

### 3.1. Análisis Previos al Tratamiento Térmico

Los análisis previos tienen por objetivo conocer la pureza de la matriz de  $Ag$  y caracterizar el núcleo superconductor.

#### 3.1.1. Fluorescencia de Rayos - X (FRX)

Las matrices de  $Ag$  fueron analizadas por FRX, para conocer su pureza, ya que son origen artesanal. En la Figura 3.1, se muestran los espectros obtenidos.

Del análisis de espectro de FRX, obtenemos que la matriz contiene un 63.8 % de  $Ag$ , el 36,2 % corresponde a otros elementos entre ellos:  $Fe$ ,  $Cu$ ,  $Zn$ . El cálculo de estos valores se realizó hallando el área bajo el pico característico, ya que este valor es proporcional al contenido en el material. El resultado obtenido es posible ya que el método PIT también ha sido aplicado usando matrices de aleación de  $Ag$ . Además es importante mencionar que se ha elaborado cables superconductores con matrices de  $Fe$  [Flükiger 03] y  $Cu$  [Soltanian 02] [Glowacki 01], elementos que se han hallado en la matriz.

La  $Ag$  tratada a temperaturas elevadas se vuelve demasiada blanda y no proporciona suficiente soporte mecánico, sin embargo, las aleaciones de  $Ag$  si lo hacen [Glowacki 01]. Además el punto de fusión de la  $Ag$  ( $960^{\circ}C$ ) es mayor a la temperatura máxima utilizada en los tratamientos térmicos, el esa razón el proceso térmico es viable.

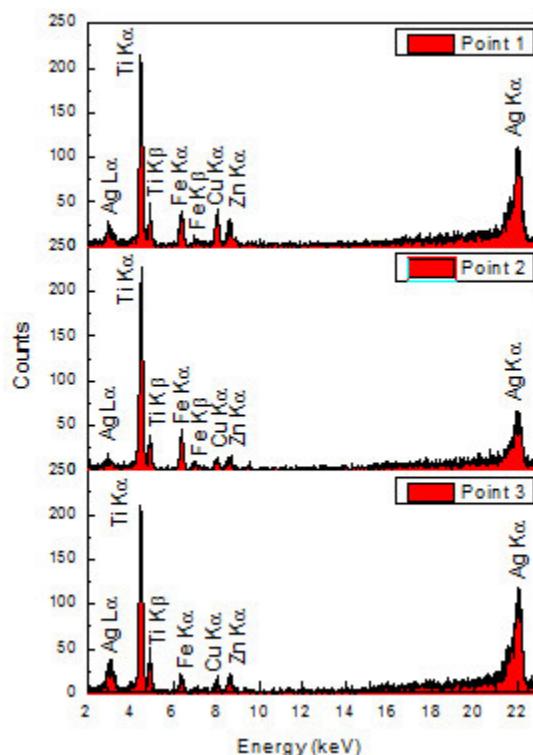


Figura 3.1: Espectro de FRX de la matriz de *Ag*.

### 3.1.2. Difracción de Rayos - X (DRX)

Cada sustancia cristalina produce su propio difractograma, siendo este característico para cada sustancia. De esta forma en una mezcla, cada una de las sustancias que la componen dan lugar a un diagrama propio y característico. El diagrama global corresponde al conjunto acumulado de diagramas que se habrían obtenido de cada una de las fases mineralógicas por separado.

Para la identificación de fases de la muestra en polvo de  $MgB_2$ , por medio de la difracción de rayos x se utilizó las fichas de ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) y los PDF (*Powder Diffraction File*) implementados en el software *Crystallographica Search-Match* (CSM). En la Figura 3.2 se muestra el patrón de DRX obtenido.

La identificación se realizó con un paso  $0,02^\circ/1s$ , con un rango de barrido desde un ángulo de  $8^\circ$  a  $80^\circ$ , lográndose identificar la presencia de una única fase de  $MgB_2$  con ficha PDF 74 – 982. En el Cuadro 3.1 se muestra los parámetros de red, ángulos interaxiales y grupo espacial del  $MgB_2$ , que servirán de información inicial en el refinamiento Rietveld.

#### Refinamiento Rietveld

Se presenta en la Figura 3.3 el Refinamiento Rietveld de la muestra en polvo de  $MgB_2$  (adquirida de Alfa Aesar) sin tratamiento térmico. Se corrobora que esta constituido por una sola fase y los parámetros de red obtenidos, luego del refinamiento son:  $a = 3,08665\text{\AA}$ ,  $b = 3,08665\text{\AA}$



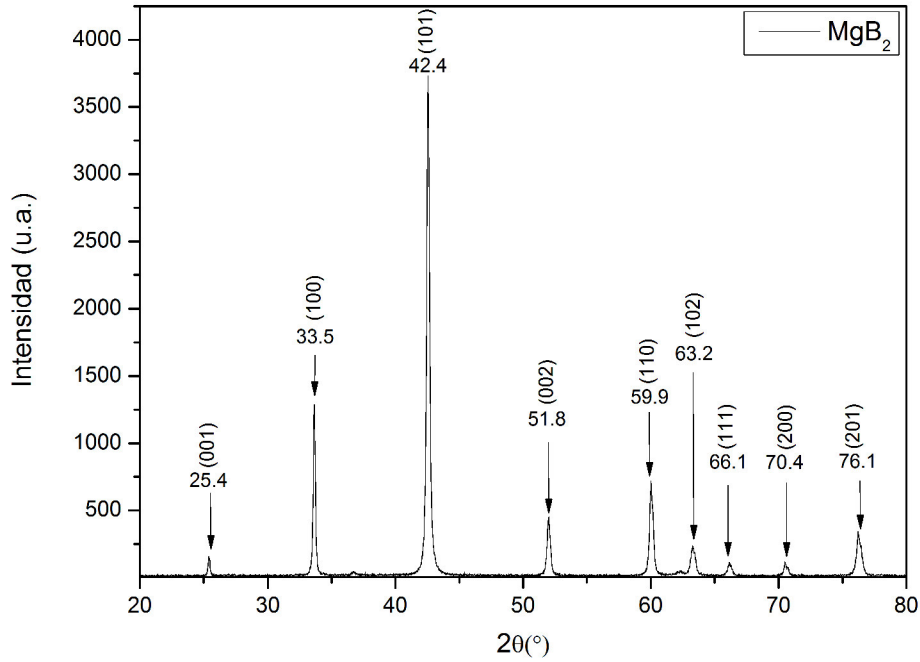


Figura 3.2: Patrón de difracción de rayos X de la muestra  $MgB_2$  sin tratamiento térmico

$a = 3,0834 \text{ \AA}$	$b = 3,0834 \text{ \AA}$	$c = 3,5213 \text{ \AA}$
$\alpha = 90,00^\circ$	$\beta = 90,00^\circ$	$\gamma = 120,00^\circ$
El grupo espacial es P6/mmm		

Cuadro 3.1: Parámetros de red antes del Refinamiento Rietveld (Fuente: ICSD 26675)

y  $c = 3,52397 \text{ \AA}$ , los cuáles son muy próximos a los que reporta la literatura [Nagamatsu 01], es decir cumple un control de calidad. En el Cuadro 3.2 se listan las coordenadas atómicas y ocupancias obtenidas del refinamiento.

Atom	x	y	z	Ocupancia
Mg	0	0	0	1
B	0.333	0.667	0.5	1

Cuadro 3.2: Refinamiento de los Parámetros de Estructura de la muestra  $MgB_2$ , incluyendo las coordenadas atómicas y la ocupancia.

Los factores  $R$  obtenidos son:  $R_p = 21,8$ ;  $R_{wp} = 27,0$ ;  $R_{exp} = 17,83$ . Donde el residuo del patrón por peso ponderado ( $R_{wp}$ ) muestra el progreso del refinamiento, ya que en su cálculo el numerador contiene la función residuo que esta siendo minimizada durante el refinamiento Rietveld. El valor esperado ( $R_{exp}$ ) refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos).

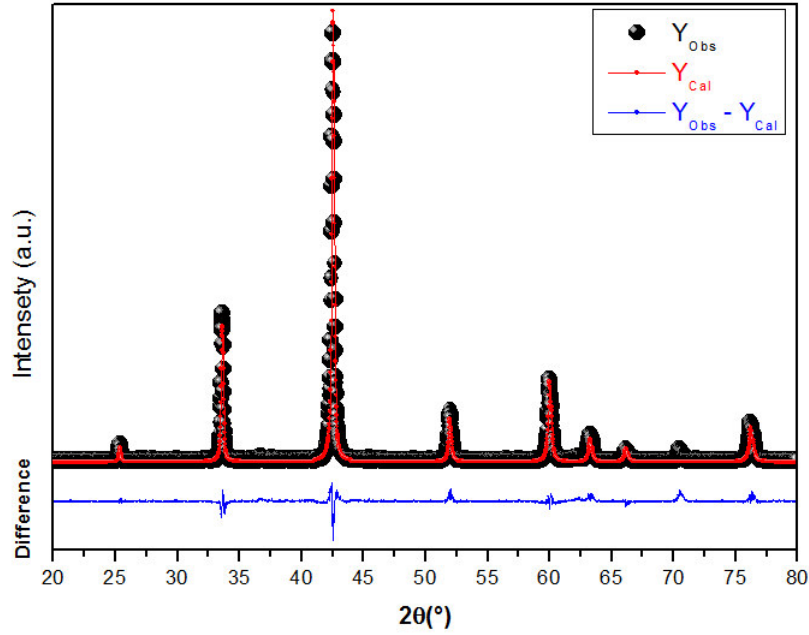


Figura 3.3: Refinamiento Rietveld de la muestra  $MgB_2$  sin tratamiento térmico.

En el Cuadro 3.3 se muestra los factores de bondad: el ajuste de "bondad" ( $\chi^2$ ), el residuo del factor de Bragg ( $R_B$ ) que indica la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria y veracidad del grupo espacial.

Como se mencionó en la sección 2.2 del capítulo 2, la bondad del refinamiento se expresa por los factores. Un orden de magnitud de los diferentes residuales es indicativo de un buen ajuste entre el modelo y los datos experimentales:  $12 < R_p < 20$ ,  $13 < R_{wp} < 25$ ,  $3 < R_B < 11$  [José 06]. En principio, en un refinamiento estructural correcto, los residuales  $R_{wp}$  y  $R_E$  deberían tener valores similares. No obstante, en la práctica  $R_{wp}$  es siempre es algo mayor que  $R_{exp}$  [José 06].

El índice de bondad de ajuste (*goodness of fit*, GOF), el cual debería ser próximo a la unidad, está sometido a muchos errores sistemáticos, fundamentalmente debidos a subestimar las desviaciones estándar durante los procesos de mínimos cuadrados al utilizar una función del perfil determinada [José 06]. Para el ajuste realizado obtenemos un valor de 2,29, que considerando que se trata del ajuste de una sola fase es aceptable.

Muestra	Factor - Bragg $R_B$	$\chi^2$	S
$MgB_2$	7.45	2.29	1.5143

Cuadro 3.3: Factores de Bondad de ajuste: Factor de Bragg,  $\chi^2$  y S.

### 3.1.3. Espectroscopía Raman

Mediante la espectroscopía raman obtenemos el espectro de  $MgB_2$  sin ningún tratamiento, el cual se muestra en la Figura 3.4. El espectro obtenido fue ajustado con tres funciones lorentzianas y los parámetros del ajuste se listan en el Cuadro 3.4.

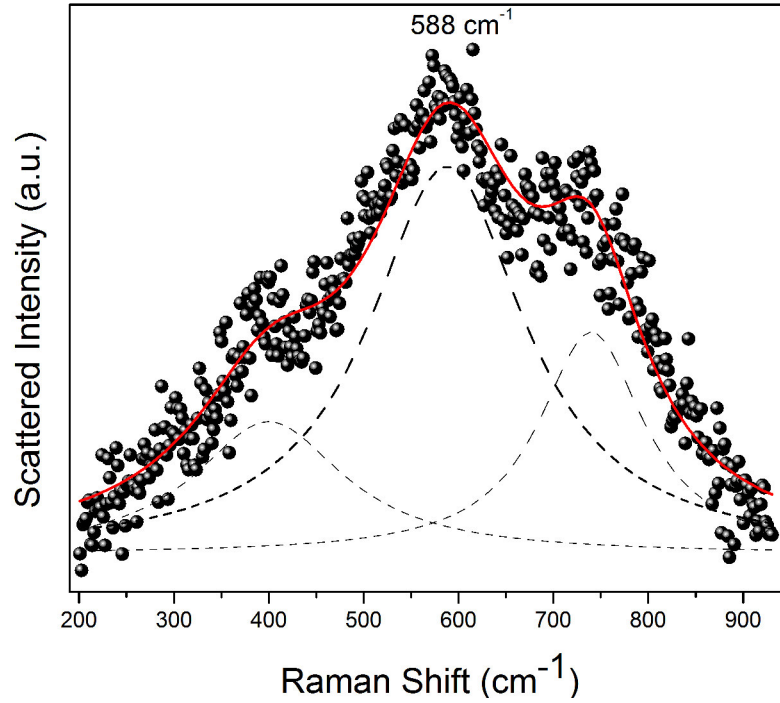


Figura 3.4: Espectro Raman del  $MgB_2$  a temperatura ambiente. Las líneas discontinuas son contribuciones a la función de ajuste (línea continua roja).

El espectro resultante de  $MgB_2$  muestra el pico Raman  $E_{2g}$  a una frecuencia de  $600\text{ cm}^{-1}$  tiene un ancho de línea de  $200\text{ cm}^{-1}$ .

Se ha reportado, que los picos centradas a  $750$  a  $790\text{ cm}^{-1}$  surgen a partir de la densidad de estados de fonones (en ingles: *Phonon Density of States* - PDOS) debido al desorden [Li 08]. En la Figura 3.4 el centro del pico se encuentra a la frecuencia de  $740\text{ cm}^{-1}$  con un ancho de línea de  $230\text{ cm}^{-1}$ .

Es importante mencionar, que la mayoría de impurezas potenciales en la muestra de  $MgB_2$  no tienen características presentes en espectros típicos de  $MgB_2$ , este resultado es acorde con la información ya reportada en la literatura [Rafailov 01].

Parámetros de Ajuste		
Pico 1	$y_0$	93
	$x_c$	588
	w	200.97033
	A	26040.77107
Pico 2	$y_0$	93
	$x_c$	400
	w	192.59877
	A	8533.45556
Pico 3	$y_0$	93
	$x_c$	740
	w	134.984
	A	10022.45143

Cuadro 3.4: Parámetros del Ajuste del Espectro Raman de la muestra  $MgB_2$  sin tratamiento térmico.

## 3.2. Resultados Posterior al Tratamiento Térmico

En esta sección se realiza el análisis de resultados obtenidos posterior al tratamiento térmico.

### 3.2.1. Difracción de Rayos - X (DRX)

Se realizó el análisis por difracción de rayos X, para cada tratamiento térmico con el fin de estudiar la reacción entre el núcleo y el material de la matriz en la interfaz. Los patrones de difracción de rayos X del núcleo de  $MgB_2$ , separado de las matrices de  $Ag$  mecánicamente se muestran en la Figura 3.5. Se observa que la fase principal es  $MgB_2$  con una ligera cantidad de  $MgO$  y  $MgB_4$ .

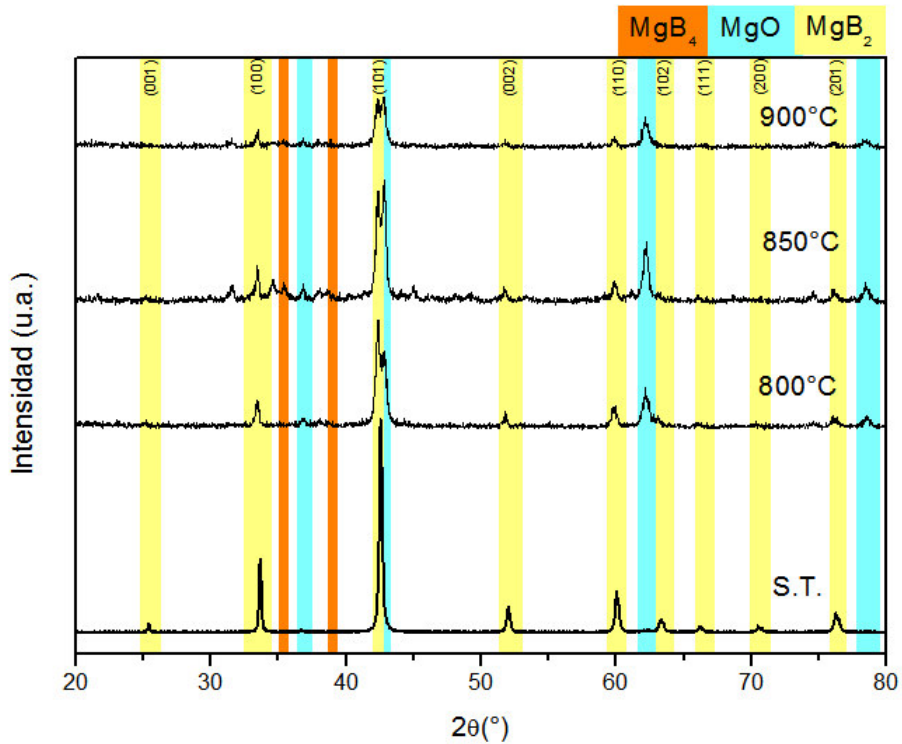


Figura 3.5: Patrones de Difracción de rayos X de los núcleos superconductores de  $MgB_2$ .

En la Figura 3.5 se muestra que durante los tres tratamientos térmicos, la fase principal sigue siendo el  $MgB_2$  identificado con PDF 74 – 0982, para el tratamiento a 800° se tiene como fase secundaria al óxido de magnesio ( $MgO$ ) identificado con el PDF 79 – 612, para la temperatura a 850° se tiene como fases secundarias al  $MgO$  y al tetraboruro de magnesio ( $MgB_4$ ) identificado con PDF 73 – 1014, para la temperatura a 900° se tiene como fase secundaria al  $MgO$ . El  $MgO$  es una fase secundaria que se obtiene con frecuencia en los tratamientos térmicos de cables [Yamamoto 03]. La presencia del  $MgO$  se debe al aire atrapado durante el acondicionamiento de la muestra, para ser más exacto durante el sellado de las matrices, esta observación es acorde con la literatura [Varghese 09].

De acuerdo con el diagrama de fases  $Mg - B$ , la primera fase a formarse durante la difusión en estado sólido a  $620^\circ C$  es  $MgB_7$  seguido por  $MgB_4$  y  $MgB_2$ . Otros autores indican la existencia a temperatura ambiente de boruros mayores tales como el  $MgB_6$  y  $MgB_{12}$ , incluso si boruros mayores no son detectados por las técnicas de difracción de rayos X, la fase o fases están sin duda presentes en la escala atómica, por ejemplo en el sistema  $Ni - Sn$  la presencia de las capas atómicas de la fase  $Nb_6Sn_5$  entre  $Nb_3Sn$  y  $NbSn_2$  sólo se confirmó utilizando Espectroscopía de Mössbauer [Glowacki 01].

Existen fases potenciales para ser formados entre  $Ag$  y  $Mg$  en el caso del proceso *in situ* la fase  $Ag_3Mg$  por ejemplo, pero para el proceso de *ex situ*, esto puede ocurrir sólo si la descomposición del  $MgB_2$  tiene lugar a temperaturas más altas [Glowacki 01]. La importancia de las impurezas en la corriente intergranular, en el caso del proceso de *ex situ*, donde se usa polvo comercial con impureza limitada no puede ser subestimada y se espera que tenga algún efecto perjudicial sobre las propiedades de transporte [Glowacki 01].

A partir de los patrones de DRX mostrados en la Figura 3.5, se estimó el tamaño medio de los cristallitos para cada temperatura, de acuerdo a la fórmula de Scherrer, los resultados se listan en el Cuadro 3.5.

Muestra	Tamaño medio (nm)
T800C	262.81
T850C	254.68
T900C	406.79

Cuadro 3.5: Tamaño medio de los cristales de  $MgB_2$  para los tres tratamientos.

### 3.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Con el objetivo de conocer la morfología del núcleo de  $MgB_2$  a 800, 850 y  $900^\circ C$ , se realizó el análisis de MEB, para cada núcleo se hace un análisis global y luego se hacen aumentos buscando un cambio en la morfología.

### Medidas de Microscopía Electrónica de Barrido

Con el fin de confirmar los resultados de difracción de rayos X, se obtuvieron imágenes por MEB. En la Figura 3.6 se muestra las imágenes MEB con su respectivo histograma de polidispersión obtenida del núcleo de  $MgB_2$  tratada a  $800^\circ C$ , que fue removida mecánicamente de la matriz de  $Ag$ . En la micrografía se puede observar granos de  $\sim 120 \mu m$  formado por aglomerados.

Con la ayuda del software Imag-J, se utilizaron las imágenes para contar  $N \sim 200$  partículas. Posteriormente, se montó el histograma de distribución de tamaños de partículas (ver Figura 3.6). Esta distribución histogramica fue modelada con una función Lognormal<sup>1</sup>.

$$f(D) = 1/\sqrt{2\pi}\sigma D \exp[-\ln^2(D/D_0)/2\sigma^2] \quad (3.1)$$

El ajuste de los datos arrojó valores de la mediana,  $D_0 = 125 \mu m$  con una polidispersión de  $\sigma = 0,06$ . Usando estos valores, el tamaño medio de partícula es

$$\langle D \rangle_{MET} = (125,2 \pm 4) \mu m \quad (3.2)$$

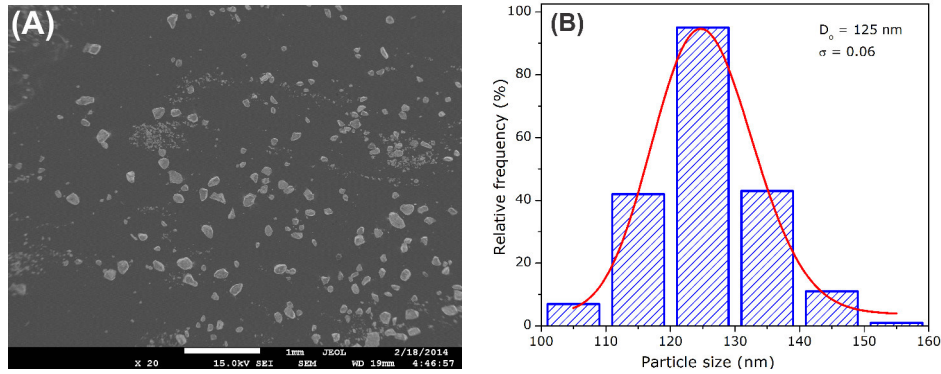


Figura 3.6: Microfotografía x (A) de la muestra  $MgB_2$  luego de ser retirada de la matriz de  $Ag$  a  $800^\circ C$ . (B) Distribución histogramica del tamaño de los granos de  $MgB_2$ . La línea continua (rojo) representa un ajuste de la curva Lognormal.

En la Figura 3.8 se muestra las micrografías de la muestra  $MgB_2$  tratado a  $850^\circ C$ , los granos presentan una morfología desordenada donde los aglomerados ya no tienen una forma definida, esto sea posiblemente debido a que va aumentar su tamaño con el incremento de la temperatura, es decir, van a tender a juntarse para formar roquitas mayores, por esa razón para esta temperatura no se elabora un histograma.

En la Figura 3.9 se muestra las micrografías de la muestra de  $MgB_2$  tratada a  $900^\circ C$ , se observa un aumento del tamaño con el incremento de la temperatura, donde continuamos observando granos aglomerados y tampoco fue posible calcular una distribución de tamaños de partículas.

<sup>1</sup>La distribución log-normal es una distribución de probabilidad de una variable aleatoria cuyo logaritmo está normalmente distribuido.

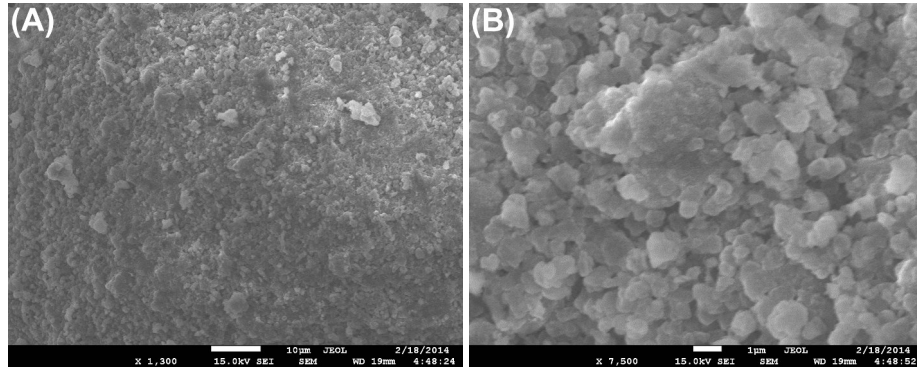


Figura 3.7: Microfotografías a 1300x(A) y 75000x(B) de la muestra en polvo de  $MgB_2$  tratada térmicamente a  $800^{\circ}C$  luego de ser retirada mecánicamente de la matriz de  $Ag$ .

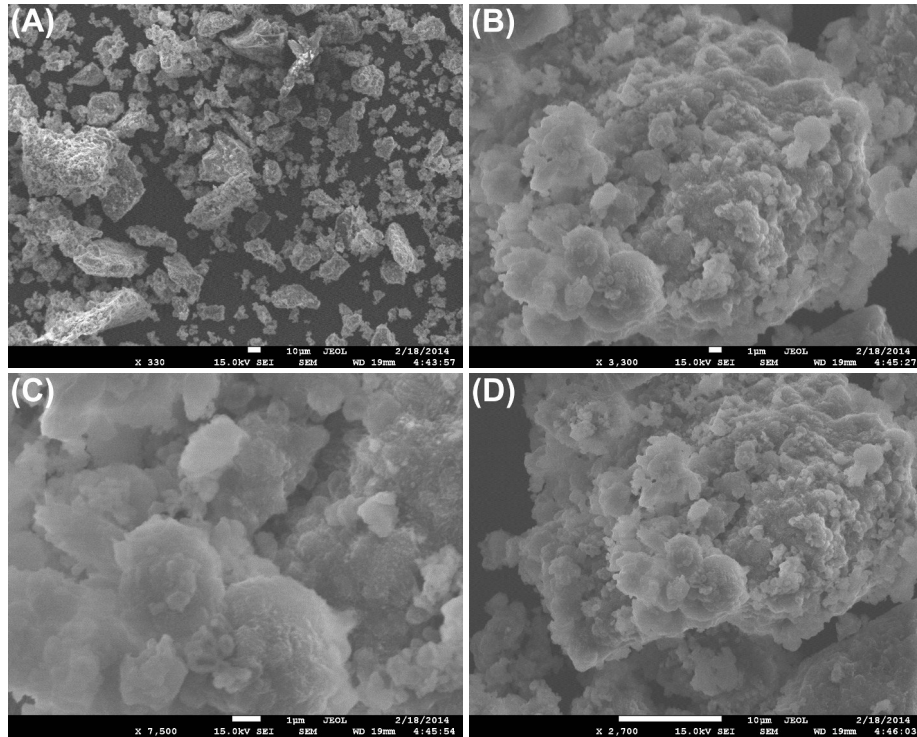


Figura 3.8: Microfotografías a 330x(A) y 3300x(B) 7500x(C) y 2700x(D) de la muestra en polvo  $MgB_2$  tratada térmicamente a  $850^{\circ}C$  luego de ser retirada mecánicamente de la matriz de  $Ag$ .

A partir de las imágenes MEB se muestran los cambios de microestructura debido a tratamientos térmicos y que la conectividad de grano se vuelve más fuerte a medida que aumenta la temperatura del tratamiento, así como se reporta en la literatura [Yamamoto 03]. Además se muestra que el tamaño de grano promedio de los  $MgB_2$  aumenta con la temperatura, de acuerdo con la disminución de FWHM de los picos del patrón de DRX [Varghese 09].

Si comparamos los resultados sobre el tamaño medio obtenido por la fórmula de Scherrer,



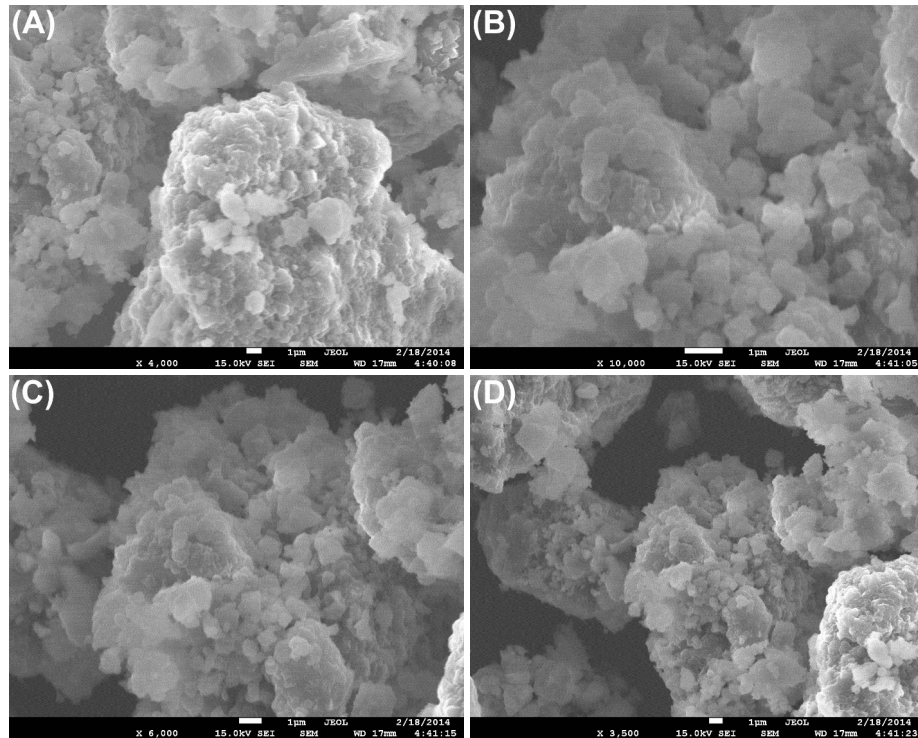


Figura 3.9: Microfotografías a 330x(A) y 3300x(B) 7500x(C) y 2700x(D) de la muestra en polvo  $MgB_2$  tratada térmicamente a  $900^\circ C$  luego de ser retirada mecánicamente de la matriz de  $Ag$ .

existe una diferencia entre ellas, es debido a que las medidas realizadas por DRX brindan un resultado estructural (orden nanómetros  $\approx 262$ ) de la muestra analizada mientras que por imágenes de *SEM* (orden de micrometros  $\approx 125$ ) dan un resultado morfológico y el tamaño físico (debido a que no se puede ver si son muchas partículas juntas o sólo una).

### 3.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (*FE-SEM*)

Los análisis por *FE-SEM* de la superficies internas de la matrices de *Ag* se realizaron después de remover el núcleo de *MgB<sub>2</sub>* únicamente por medios mecánicos. El equipo *FE-SEM* utilizado en el análisis, tiene la capacidad de generar los EDX superponiendo las distribuciones de concentración de cada elemento sobre la imagen *SEM* y de esta manera mostrar donde es más fuerte la coloración respecto a cada elemento.

En la Figura 3.10(A) se muestra la imagen *FE-SEM* de una grieta en la matriz de *Ag* tratada a 800°C, esta grieta se realizó justo antes de que la matriz sea analizada por el microscopio. En la Figura 3.10(C) podemos ver todos los elementos presentes en la imagen: *Mg*, *Ag* y *O*. En la Figura 3.10(D) únicamente se muestra los elementos de nuestro interés *Mg* y *Ag* donde vemos que las concentraciones de ambos tienen distintas posiciones, en caso de la *Ag* su concentración domina en la grieta. En la Figura 3.11 se muestra los EDX de la grieta de la matriz de *Ag* tratada a 800°C. En la Figura 3.11(B) la distribución de la concentración de *Ag*. En la Figura 3.11(C) la distribución de la concentración de *Mg*. En la Figura 3.11(D) la distribución de la concentración de *O*.

En la Figura 3.12(A) se muestra la imagen *FE-SEM* de una grieta la matriz de *Ag* tratada a 850°C, esta grieta se realizó justo antes de ser analizada por el microscopio. En la Figura 3.12(C) se muestra los elementos presentes en la imagen: *Mg*, *Ag* y *O*. En la Figura 3.12(D) únicamente se muestra los elementos de nuestro interés *Mg* y *Ag* donde vemos que las concentraciones de ambos tienen distintas posiciones, en caso de la *Ag* domina en la grieta, así como en el tratamiento anterior. En la Figura 3.13 se muestra los EDX de la grieta en la matriz de *Ag* tratada a 850°C. En la Figura 3.12(B) la distribución de la concentración de *Ag*. En la Figura 3.12(C) la distribución de la concentración de *Mg*. En la Figura 3.12(D) la distribución de la concentración de *O*.

En la Figura 3.14 se muestra la imagen *FE-SEM* en la frontera de corte de la matriz de *Ag* tratada a 850°C. En la Figura 3.14(C) se muestran los elementos presentes en la imagen: *Mg*, *Ag* y *O*. En la Figura 3.14(D) se muestra únicamente los elementos de nuestro interés *Mg* y *Ag*, donde apreciamos que las concentraciones de ambos tienen distintas posiciones. En la Figura 3.15 se muestra los EDX de la frontera del corte en la matriz de *Ag* tratada a 850°C. En la Figura 3.14(B) la distribución de la concentración de *Ag*. En la Figura 3.14(C) la distribución de la concentración de *Mg*. En la Figura 3.14(D) la distribución de la concentración de *O*.

En la Figura 3.16 se muestra la imagen *FE-SEM* de una grieta de la matriz de *Ag* tratada a 900°C, esta grieta se produjo luego del tratamiento térmico, a diferencia de las anteriores. En la Figura 3.16(C) se muestran los elementos presentes en la imagen: *Mg*, *Ag* y *O*. En la Figura 3.16(D) únicamente se muestra los elementos de nuestro interés *Mg* y *Ag*, donde vemos que las concentraciones de ambos tienen distintas posiciones. En la Figura 3.17 se muestra los EDX de la grieta de la matriz de *Ag* tratada a 900°C. En la Figura 3.17(B) se muestra la distribución de la concentración de *Ag*. En la Figura 3.17(C) se muestra la distribución de la concentración de *Mg*. En la Figura 3.17(D) se muestra la distribución de la concentración de *O*.

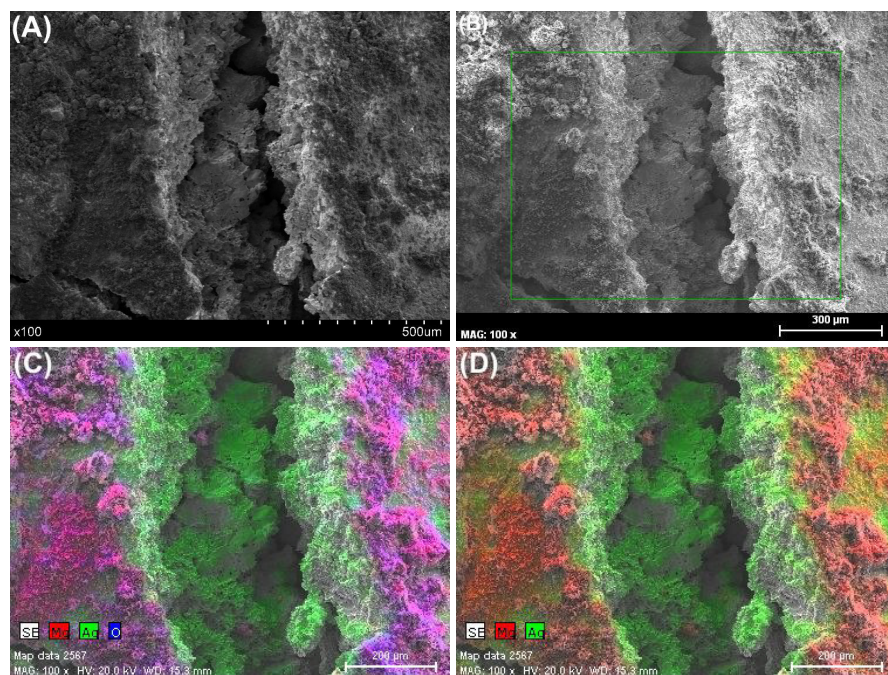


Figura 3.10: Microfotografías *FE-SEM* de una grieta en la matriz *Ag* a 800°C.

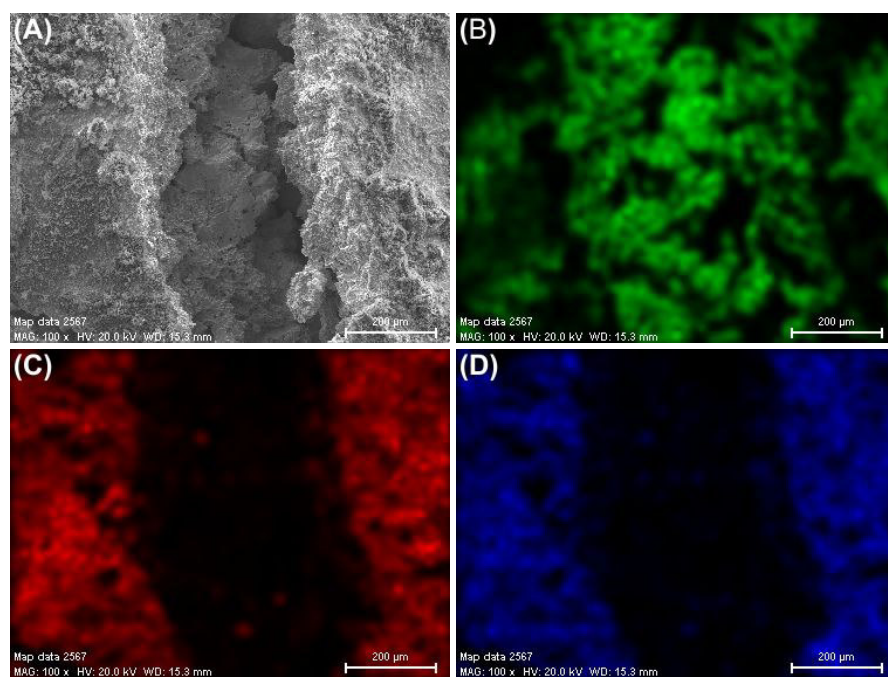


Figura 3.11: Contenido elemental mapeado por energía dispersiva de rayos X (*EDX*) de una grieta de la matriz de *Ag* a 800°C. (A) Imagen SEM, (B) Ag, (C) Mg y (D) O.



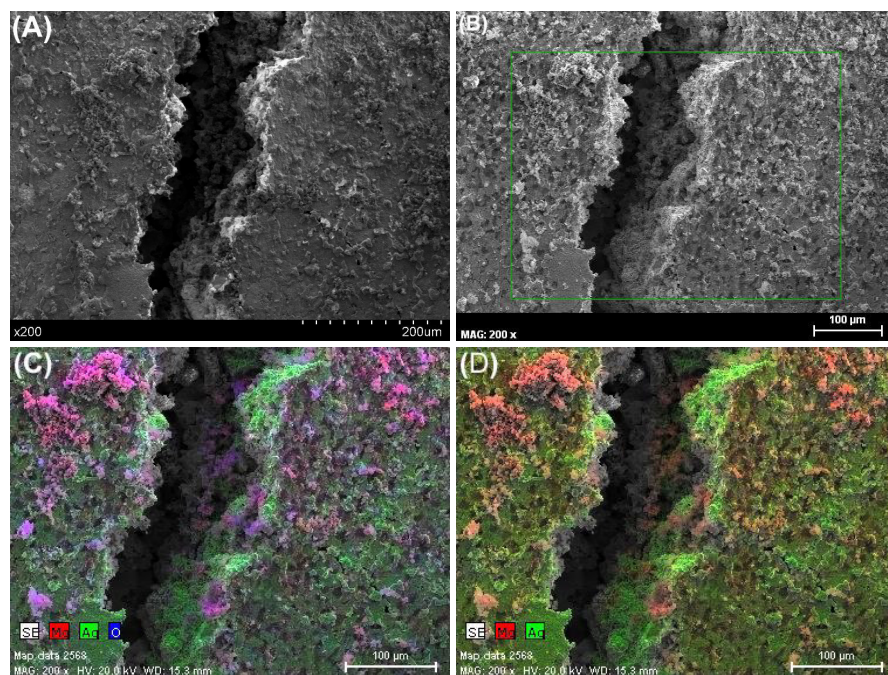


Figura 3.12: Microfotografías *FE-SEM* de una grieta de la matriz de *Ag* a  $850^{\circ}\text{C}$ .

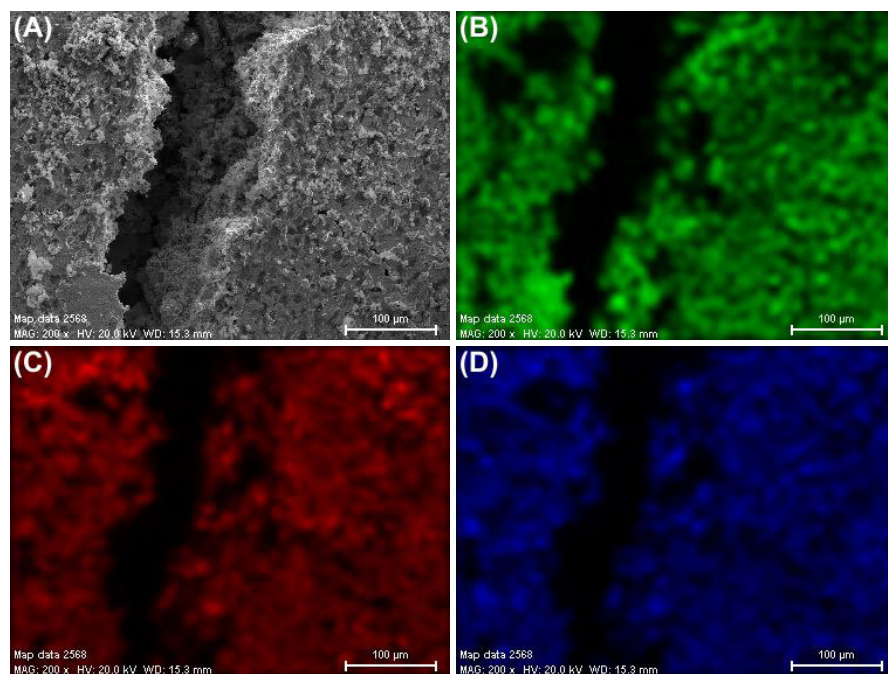


Figura 3.13: Contenido elemental mapeado por energía dispersiva de rayos X (*EDX*) de una grieta de la la matriz de *Ag* a  $850^{\circ}\text{C}$ . (A) Imagen SEM, (B) Ag, (C) Mg y (D) O.

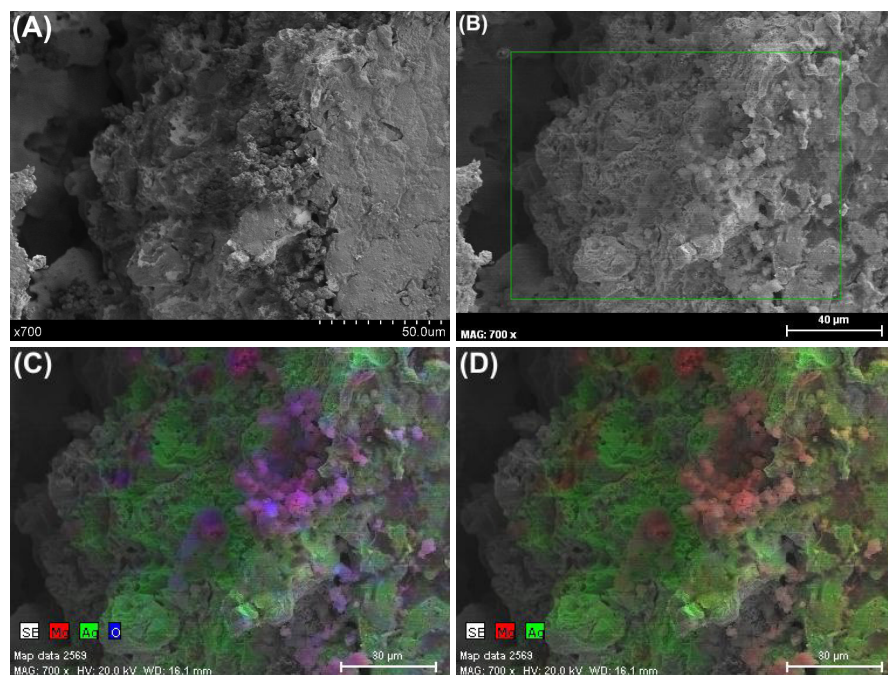


Figura 3.14: Microfotografías (*FE-SEM*) en el borde de la matriz de *Ag* a 850°C.

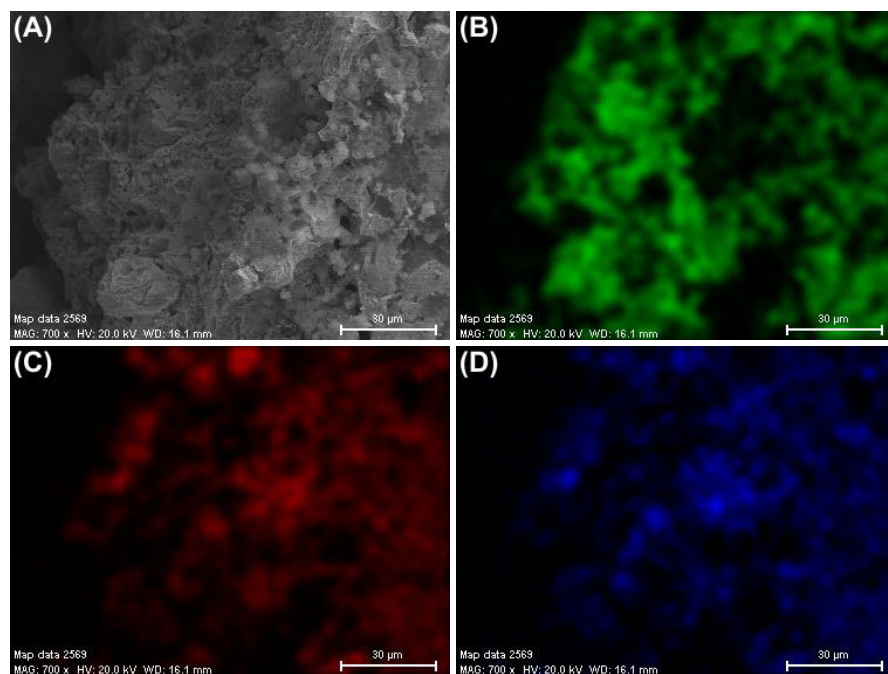


Figura 3.15: Contenido elemental mapeado por energía dispersiva de rayos X (*EDX*) en el borde de la matriz de *Ag* a 850°C. (A) Imagen SEM, (B) Ag, (C) Mg y (D) O.



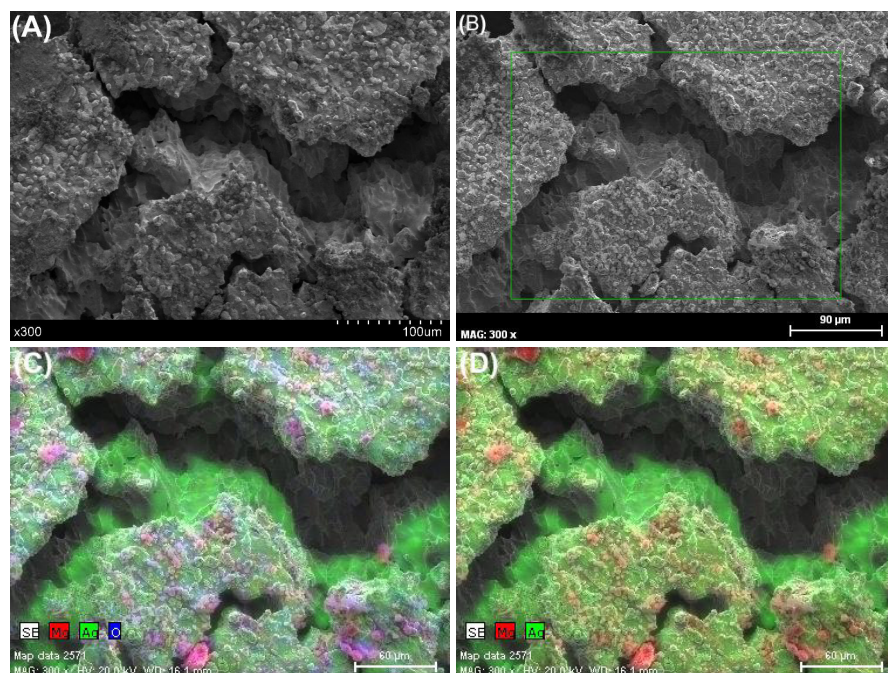


Figura 3.16: Microfotografías *FE-SEM* de una grieta de la matriz de *Ag* a  $900^{\circ}\text{C}$ .

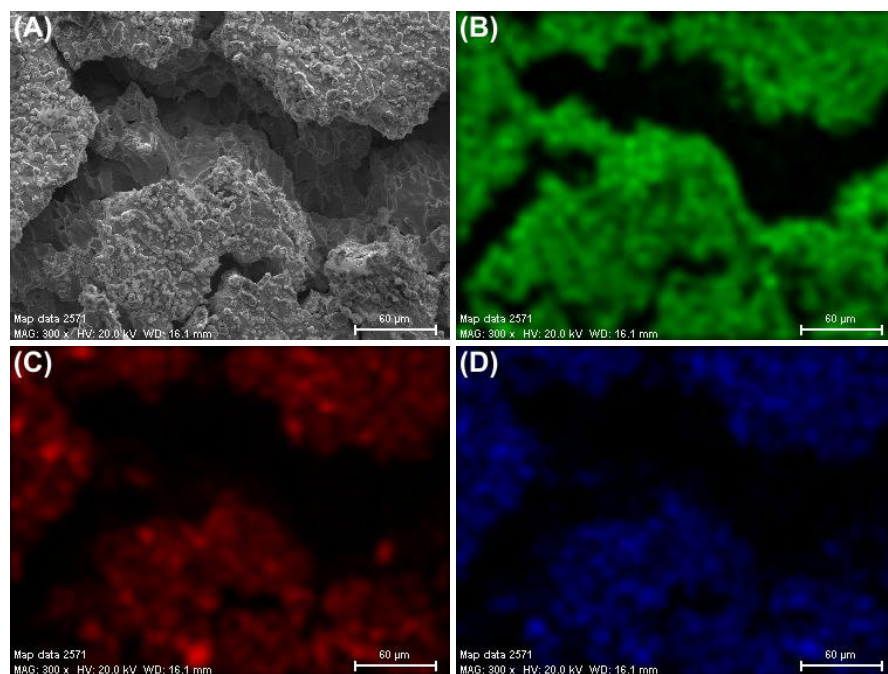


Figura 3.17: Contenido elemental mapeado por energía dispersiva de rayos X (*EDX*) de una grieta de la matriz de *Ag* a  $900^{\circ}\text{C}$ . (A) Imagen SEM, (B) Ag, (C) Mg y (D) O.

Como se aprecia en las imágenes para los tres tratamientos, las distribuciones de concentración de  $Mg$  y  $Ag$ , tiene posiciones distintas. Los resultados del análisis de superficie por espectroscopía de energía dispersiva (EDX) muestran que la concentración de  $Mg$  esta ubicada fuera de la grietas, entonces se comprueba que no hay restos de  $MgB_2$  que se hayan infiltrado en la matriz de  $Ag$ , de esta manera el material de la matriz no ha sido contaminado, además ningún tratamiento térmico sobrepasó la temperatura de fusión de la plata ( $962^\circ C$ ).

De los resultados de *FE-SEM* obtenemos que no hay difusión del  $MgB_2$  en la  $Ag$ , resultado que es coherente con los obtenidos por DRX de cada núcleo. De este análisis no se afirma que la  $Ag$  contaminó o se difundió sobre el  $MgB_2$  pues debido a la poca cantidad de  $MgB_2$  adherida no se puede dar conclusiones mayores.

Además, se ha reportado por imágenes *FE-SEM* que aumentando el tiempo del tratamiento térmico aumenta la deficiencia de  $Mg$  y, en consecuencia causa una deficiencia en la fase  $MgB_2$ , es decir se afecta el núcleo superconductor y así pues induce a una menor densidad de corriente crítica  $J_c$  en el cable superconductor [Soltanian 02].

### 3.2.4. Espectroscopía Raman

Se analizó por espectroscopía raman a cada núcleo superconductor de cada tratamiento térmico, los espectros se muestran en la Figura 3.18.

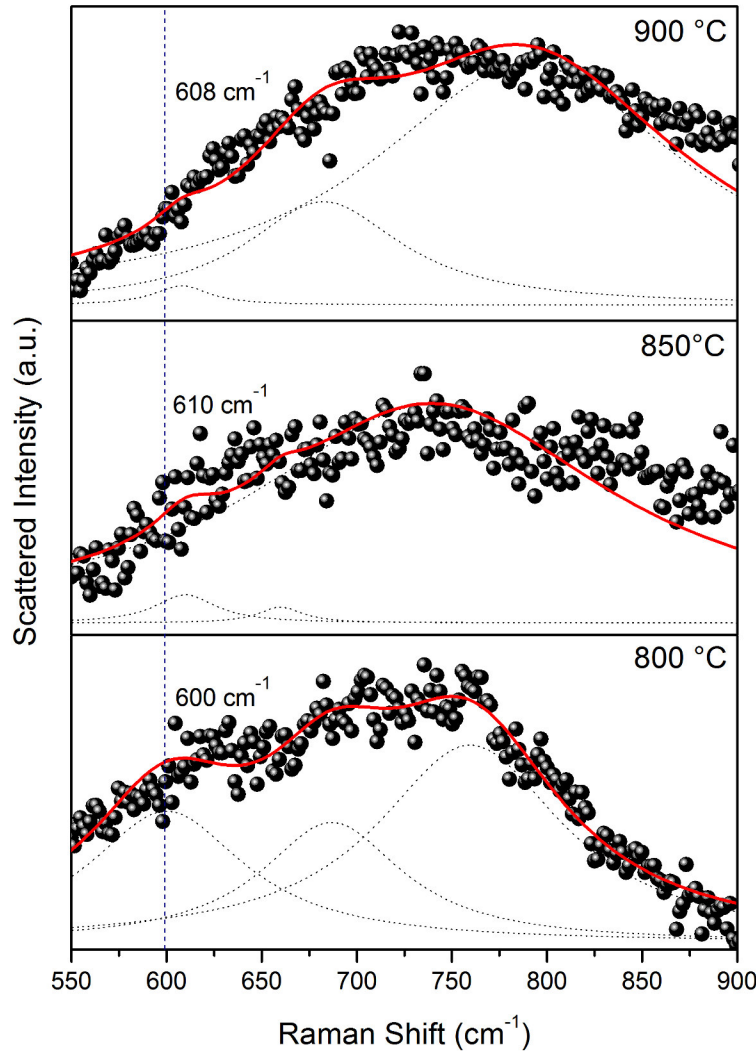


Figura 3.18: Espectros Raman de  $MgB_2$  tratado a 800, 850 y 900 °C. Las líneas discontinuas son contribuciones a la función de ajuste (línea continua roja).

El valor relativamente alto de  $T_c$  es debido al fuerte acoplamiento electrón - fonón en el plano de boro, mediante el modos  $E_{2g}$ . Según este modelo, los holes se originan en las bandas  $\sigma$  (orbitales  $sp_2$ ) debido a transferencia de carga de las bandas  $\sigma$  a las  $\pi$ (orbitales  $p_z$ ) [Martinho 03]. Es por ello la importancia de la presencia del modo  $E_{2g}$  en el espectro Raman luego del tratamiento térmico, como ya se ha reportado el pico principal asociado al modo  $E_{2g}$  esta  $\approx 600 cm^{-1}$  [Rafailov 01], por esa razón se realiza un ajuste en los espectros con tres lorentzianas para de esta



Parámetros de Ajuste de los Espectros Raman de $MgB_2$								
800°C			850°C			900°C		
Pico 1	$y_0$	698	Pico 1	$y_0$	274	Pico 1	$y_0$	854
	$x_c$	600		$x_c$	610		$x_c$	608
	w	100		w	38.90294		w	35.21896
	A	8530.48559		A	578.66899		A	613.98882
Pico 2	$y_0$	698	Pico 2	$y_0$	274	Pico 2	$y_0$	854
	$x_c$	686.79165		$x_c$	660		$x_c$	682.52712
	w	90		w	28.36832		w	100
	A	7024.14539		A	236.0852		A	9310.13397
Pico 3	$y_0$	698	Pico 3	$y_0$	274	Pico 3	$y_0$	854
	$x_c$	759.58887		$x_c$	740		$x_c$	790
	w	119.73871		w	230		w	200
	A	15353.89323		A	26371.89299		A	43364.99932

Cuadro 3.6: Parámetros del Ajuste de los Espectros Raman de los núcleos de  $MgB_2$  para los tratamientos térmicos de 800, 850 y 900°C.

manera determinar la ubicación del modo  $E_{2g}$ , logrando identificarlo para los tres tratamientos, los parámetros del ajuste se muestran en el Cuadro 3.6.

Algunas investigaciones experimentales sobre la dependencia de la temperatura de los espectros de Raman indican que la intensidad de la forma  $E_{2g}$  se debilita con el incremento gradual de la temperatura, ya que el modo de  $E_{2g}$  se desplaza a una frecuencia más alta y a un ancho de línea estrecho [Li 08]. Además, según publicaciones previas, la  $T_c$  de  $MgB_2$  aumenta constantemente con el aumento de temperaturas en los tratamientos, al igual que mejora la cristalinidad. La intensidad relativa del modo  $E_{2g}$  se dirige a un comportamiento armónico con el aumento de la temperatura de sinterización, mientras que la intensidad de la distorsión PDOS se vuelve débil. Las otras propiedades también muestran la tendencia de que los cristales se vuelven más armónicos con el aumento de la temperatura [Li 08].

En la Figura 3.18 el núcleo superconductor tratado a 800°C muestra el modo de  $E_{2g}$  a una frecuencia de ( $600\text{ cm}^{-1}$ ) y tiene un ancho de línea de  $100\text{ cm}^{-1}$ , el pico de la PDOS se encuentra a la frecuencia de  $759\text{ cm}^{-1}$  con un ancho de línea de  $119\text{ cm}^{-1}$ , con estas condiciones de acuerdo con la literatura este núcleo superconductor mostraría un valor alto de  $J_c$ , rendimiento que se debería al fuerte acoplamiento de electrón - fonón. El tratamiento a 850°C muestra el modo de  $E_{2g}$  a una frecuencia de ( $610\text{ cm}^{-1}$ ), tiene un ancho de línea de  $38,9\text{ cm}^{-1}$ , y el pico de la PDOS se encuentra a la frecuencia de  $740\text{ cm}^{-1}$  con un ancho de línea de  $230\text{ cm}^{-1}$ . El tratamiento a 900°C muestra el modo de  $E_{2g}$  a una frecuencia de ( $608\text{ cm}^{-1}$ ), tiene un ancho de línea de  $35,2\text{ cm}^{-1}$ , y el pico de la PDOS se encuentra a la frecuencia de  $790\text{ cm}^{-1}$  con un ancho de línea de  $200\text{ cm}^{-1}$ . El tratamiento a 900°C teóricamente debería ser más armónico que cualquier otro de los realizados, pero su cristalinidad se degradó por la evaporación inevitable de  $Mg$  que pasó a formar el  $MgO$ , por lo que se debilita su modo  $E_{2g}$ , mientras que el pico de la PDOS se ha

vuelto mucho más fuerte. En conclusión la muestra tratada a  $800^{\circ}\text{C}$  es la más armónica, debido a que posee el modo  $E_{2g}$  más fuerte de los tres tratamientos.

La estructura de  $MgB_4$ , otra fase de potencial impureza que es ortorrómbica con cuatro unidades de fórmula por celda primitiva y un rico espectro Raman en un amplio rango de frecuencias, se puede esperar que se muestre en nuestro resultado; pero habiendo revisado los espectros  $MgB_2$  publicados en la literatura, parece poco probable una contribución significativa del  $MgB_4$  [Rafailov 01].

Nuestro interés se basó en el modo  $E_{2g}$ , pero vemos que se muestran otros picos alrededor de  $760\text{ cm}^{-1}$  y  $680\text{ cm}^{-1}$  según el ajuste realizado, en caso del primero se trata de los PDOS, pero para el segundo no se ha logrado identificar a que información que corresponda. Existe la posibilidad de que se trate de las impurezas o la posible formación de una capa superficial de composición química diferente que es característica dominante de los espectros Raman de  $MgB_2$  en condiciones ambiente [Kunc 01].

## Capítulo 4

### Conclusiones y Perspectivas

Los resultados previos al tratamiento térmico permiten conocer la pureza de la matriz de *Ag* que es 63.8 % y con un 36.2 % conformado de *Fe*, *Cu* y *Zn*; además con el control de calidad por DRX y refinamiento de Rietveld del *MgB<sub>2</sub>* identificamos como única fase al *MgB<sub>2</sub>* con PDF 74 – 0982 y corroboramos la pureza del 99 % de la muestra en polvo. La espectroscopía raman nos muestra la presencia del modo  $E_{2g}$  a la frecuencia de  $588\text{ cm}^{-1}$ , que es un factor importante en el carácter superconductor del *MgB<sub>2</sub>* debido al acoplamiento electrón - fonón.

Después de los tratamientos térmicos de 800, 850 y  $900^{\circ}\text{C}$ , los resultados de DRX nos muestran que no hay difusión de la *Ag* en el núcleo superconductor de *MgB<sub>2</sub>* en las tres temperaturas, que este sigue siendo la fase principal con PDF 74 – 0982, además se obtienen como fases secundarias al óxido de magnesio *MgO* identificado con PDF 79 – 612 y al tetraboruro de magnesio *MgB<sub>4</sub>* identificado con PDF 73 – 1014, se estimo el tamaño medio de los cristalitas obteniendo valores de 262.81, 254.68 y  $406.79\text{ nm}$  respectivamente. En caso de los análisis *SEM* se observó el reordenamiento y el acoplamiento de los granos de *MgB<sub>2</sub>*, que es uno de los principales objetivos del tratamiento térmico en el método PIT y se estimó el diámetro medio de los cristalitas (tamaño físico) para el tratamiento de  $800^{\circ}$  obteniendo el valor de  $(125.2 \pm 4)\text{ }\mu\text{m}$ .

Los análisis *FE-SEM* de la matriz de *Ag* muestran que no hay difusión del *MgB<sub>2</sub>*, y que únicamente la matriz de *Ag* cumple el papel de contenedor del núcleo superconductor, además nos muestra la presencia de oxígeno (*O*) en la misma posición del *Mg* pero distinta a la *Ag*, lo cuál está de acuerdo con los resultados de DRX, que indican la presencia de *MgO*. En los análisis por espectroscopía raman para los tres tratamientos se identificó el modo  $E_{2g}$  a las frecuencias de  $600\text{ cm}^{-1}$ ,  $610\text{ cm}^{-1}$  y  $608\text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

Adicionales estudios pueden realizarse a las muestras de *MgB<sub>2</sub>* como por ejemplo mediciones de magnetización *DC* con un dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID) magnetómetro, para evaluar el transporte corriente a 4.2 K y su dependencia del campo magnético.

Además, se puede realizar mediciones de susceptibilidad *AC* y mediciones directas de transporte de cuatro puntas, para hacer un estudio comparativo de la corriente intergranular y conectividad de grano en los cables.



## **Apéndice A**

### **Trabajos presentados en Eventos**

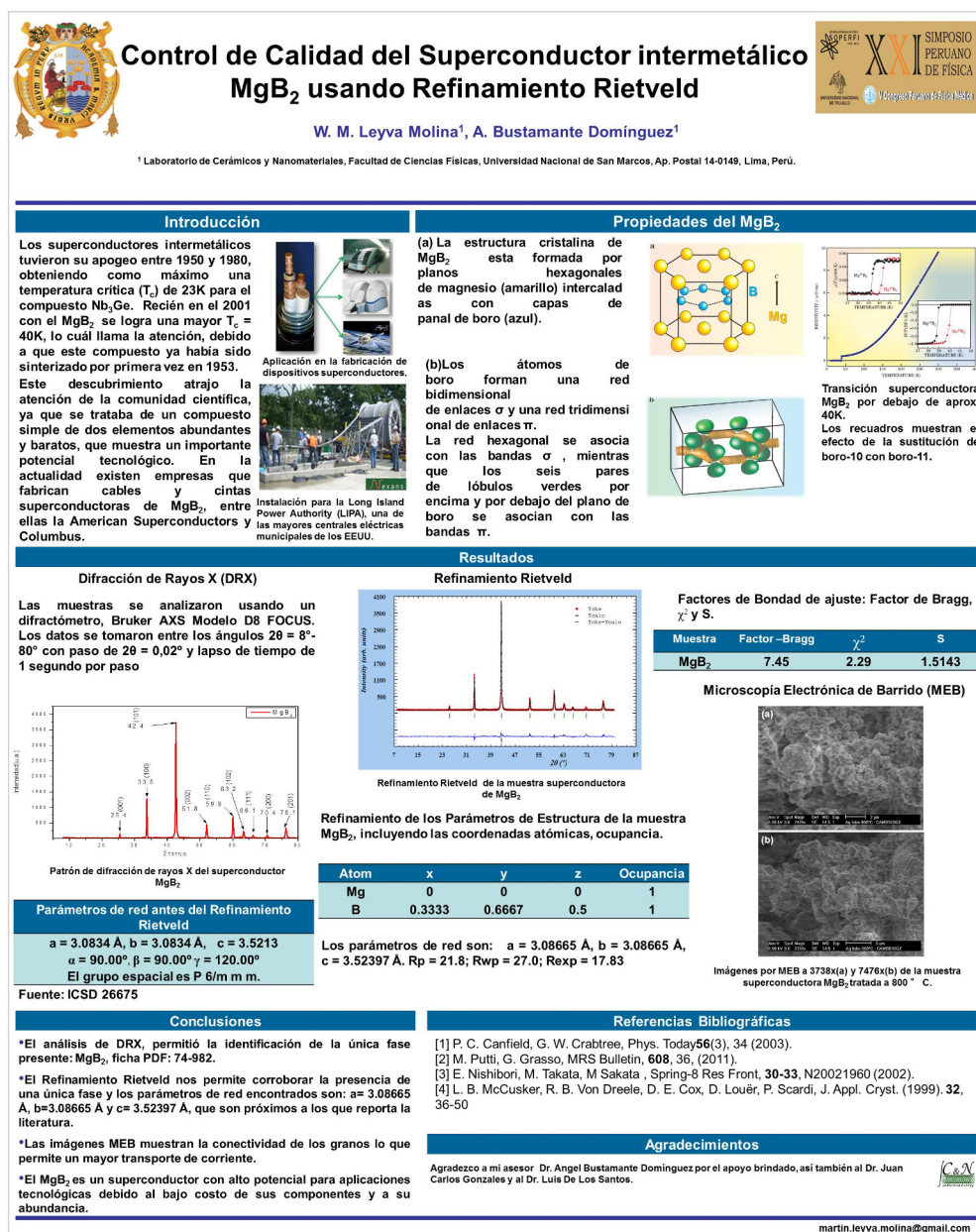


Figura A.1: Poster presentado en el Simposio Nacional de Física 2012 - UNT, Trujillo

## Estudio de los tratamientos térmicos de cables $MgB_2/Ag$ preparados por el método *powder-in-tube* (PIT)



W. M. Leyva M.<sup>1</sup>, A. Bustamante D.<sup>1</sup> y J. C. Gonzalez<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Cerámicos y Nanomateriales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Apartado Postal 14-0149, Lima 14, Peru.

<sup>2</sup>Grupo de Investigación de Superficies, Intercaras y Láminas Delgadas, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla CSIC – Univ. Sevilla. Calle Américo Vespucio 49, Isla de la Cartuja. 41092 Seville - Spain.

### Resumen:

Estudiamos los tratamientos térmicos en la elaboración de cables superconductores de  $MgB_2$ , para evaluar la participación de la Ag peruana en el método *powder-in-tube* (PIT) [2], usando tres tratamientos térmicos a 800, 850 y 900°C. Primero, caracterizamos la composición de los tubos de Ag peruana, de procedencia artesanal, usando la técnica de Fluorescencia de rayos-X (FRX). También caracterizamos el compuesto  $MgB_2$  [1], adquirido de la compañía Alfa Aesar de 99% de pureza, por medio de Difracción de rayos-X (DRX) y refinamiento Rietveld. Después de realizar el acondicionamiento de las tres muestras por medio del esquema PIT, se llevaron a cabo los tratamientos térmicos a 800, 850 y 900°C respectivamente, luego las muestras fueron cortadas para caracterizar el compuesto en polvo por DRX; y luego analizar las muestras  $MgB_2/Ag$  usando Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) donde observamos la formación de aglomerados que muestran la conectividad de los granos y que no hay difusión de  $MgB_2$  en la Ag, y los análisis de EDX muestran la presencia de oxígeno que indica la presencia del  $MgO$ .

**Palabras Claves:** superconductor  $MgB_2$ ; método *powder-in-tube*; Difracción de Rayos X; Microscopía Electrónica de Barrido.

### Introducción

La aplicación tecnológica de los cables y cintas superconductores capta la atención debido a sus grandes beneficios [3], uno de los principales métodos de elaboración de estos materiales es el método PIT [2], que debido a su practicidad y simplicidad es uno de los más usados [2].

Estudiamos este método usando tubos de Ag peruana, ya que es uno de los materiales más usados para este método debido a sus propiedades físicas y químicas. Trabajamos con una muestra superconductora de  $MgB_2$  [1] que es un superconductor intermetálico, este tipo de superconductores tuvieron su auge entre 1950 y 1980, obteniendo como máximo una temperatura crítica ( $T_c$ ) de 23K para el compuesto  $Nb_3Ge$  [3]. Recién en el 2001 con el  $MgB_2$  se logra una mayor  $T_c = 38K$ , lo cual llama la atención debido a que este compuesto ya había sido sintetizado por primera vez en 1983 [1].

Este descubrimiento trajo la atención de la comunidad científica, ya que se trataba de un compuesto simple de dos elementos abundantes y baratos, que muestra un importante potencial tecnológico. En la actualidad existen empresas que fabrican cables y cintas superconductoras de  $MgB_2$ , entre ellas la American Superconductors y Columbus Superconductors [3].

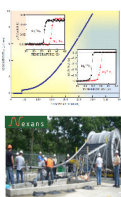


Figura 1. Transición superconductora del  $MgB_2$ , con diagrama de resistencia vs. temperatura, se ve la temperatura crítica de la superconductividad [3].

### Detalles Experimentales

El compuesto en polvo de  $MgB_2$  fue colocado en el interior del tubo de Ag, siguiendo el esquema PIT, y el tubo fue cerrado únicamente por medios mecánicos. Luego para el tratamiento térmico se usó un horno tubular marca LENTON LIT-PTF, Modelo 16/610 para las tres muestras de 800, 850 y 900°C con una rampa de ascenso y descenso de 100°C/h = 1.7°C/min, manteniéndose a la temperatura de estabilidad por dos horas.

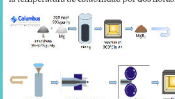


Figura 3. Producción de cables de  $MgB_2$  por el método PIT, usado por la compañía Columbus Superconductors. Esquemas similares son utilizados por otras compañías y trabajos de investigación [3].

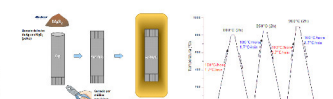


Figura 4. Acondicionamiento de las muestras para el tratamiento térmico, térmico de las muestras, usamos un horno tubular marca LENTON LIT-PTF, modelo 16/610.

### Resultados

#### Resultados previos al tratamiento térmico

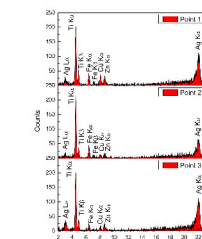


Figura 7. Espectro de FRX de la matriz de Ag (tubo), el análisis fue realizado en tres diferentes puntos, mostrando un promedio de 63.8% Ag y 36.2% de otros metales (Fe, Cu, Zn).

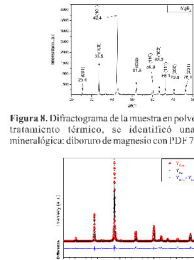


Figura 9. Perfil de refinamiento Rietveld del patrón de DRX de la muestra en polvo de  $MgB_2$ , sin tratamiento térmico. Puntos rojos corresponden a los datos observados, la línea negra son los patrones calculados, la línea azul es la diferencia entre el patrón observado y calculado.

Parámetros ICSD 216075

Refinamiento de los Parámetros de Estructura de la muestra de  $MgB_2$ , incluyendo las coordenadas atómicas y la ocupación.

Átomos	x	y	z	Ocupación
B	0.5000	0.5000	0.0000	1
Mg	0.0000	0.0000	0.5000	1

Los parámetros de red obtenidos son:  
a = 3.08665 Å, b = 3.08665 Å, c = 3.52397 Å.  
Los factores R obtenidos son:  
Rp = 21.8; Rwp = 27.0; Rexp = 17.83

Muestra	Factor-R	R
$MgB_2$	1.47	1.343

El control de calidad realizado a la muestra en polvo de  $MgB_2$  confirma el 99% de pureza dado en la ficha del producto.

#### Resultados posteriores al tratamiento térmico

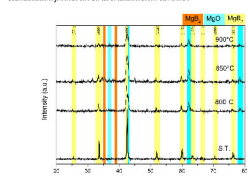


Figura 10. Difractogramas de las muestras en polvo de  $MgB_2$  después de ser retiradas mecánicamente de la matriz de Ag. Los picos indexados se deben a la fase hexagonal de, como segunda fase tenemos al  $MgO$  y en tercer lugar al  $MgB_2$ . Resultados similares a los de la literatura [3].

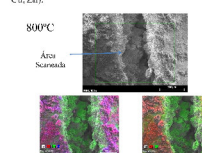


Figura 11. Microfotografía de la muestra  $MgB_2/Ag$  a 800°C obtenida por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), se analizó una rajadura.

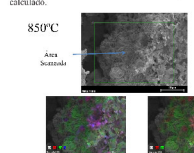


Figura 12. Microfotografía de la muestra  $MgB_2/Ag$  a 850°C obtenida por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), se analizó el borde.

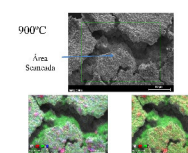


Figura 13. Microfotografía de la muestra  $MgB_2/Ag$  a 900°C obtenida por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), se analizó una rajadura.

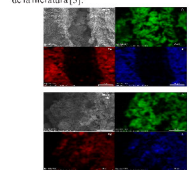


Figura 14. Contenido Elemental mapeado por energía dispersiva de rayos X (EDX) para la muestra a 800°C. Muestra la presencia de oxígeno, lo que confirma la presencia de  $MgO$ .

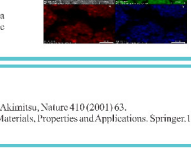


Figura 15. Contenido Elemental mapeado por energía dispersiva de rayos X (EDX) para la muestra a 850°C. Muestra la presencia de oxígeno, lo que confirma la presencia de  $MgO$ .



Figura 16. Contenido Elemental mapeado por energía dispersiva de rayos X (EDX) para la muestra a 900°C. Muestra la presencia de oxígeno, lo que confirma la presencia de  $MgO$ .

### Conclusiones

- El tratamiento térmico es una parte importante del método PIT, se busca la reordenación y el acercamiento de los granos de superconductores en  $MgB_2$  superconductor. Los resultados previos al tratamiento térmico permiten conocer la pureza del tubo de Ag que es 63.8% además con el control de calidad por DRX y refinamiento de Rietveld del  $MgB_2$ , corroboramos la pureza del 99% de la muestra en polvo.
- Después de los tratamientos térmicos de 800, 850 y 900 °C, buscamos si se produjo difusión de Ag en  $MgB_2$  o viceversa por DRX y FE-SEM en las tres temperaturas. Los difractogramas muestran la formación de impurezas tales como  $MgO$  y  $MgB_2$ , pero no hay difusión de Ag en  $MgB_2$ . Las imágenes FE-SEM corroboran la presencia de  $MgO$  que muestra la presencia de oxígeno, pero no la difusión de la  $MgB_2$  en Ag.

e-mail: mlecya.leyva.molina@gmail.com

### Referencias

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muraoka, Y. Zonitani, J. Akimitsu, Nature 410 (2001) 63.
- [2] Rainer Wesche. High - Temperature Superconductors: Materials, Properties and Applications. Springer: 1998
- [3] M. Puri, G. Grassie, MRS Bulletin, 608, 36, (2011).

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue apoyado en parte por la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el Fondo de Promoción de Trabajo de Investigación con el código 101677-AR-13. JC Gonzalez agradece al Consejo Superior de Investigaciones Científicas español por su contrato JAC-Doc en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla - CSIC-Univ. de Sevilla (España).



Figura A.2: Poster presentado en el Simposio Nacional de Física 2013 - UNMSM, Lima



1P-WT1-16

**11<sup>th</sup> European Conference on  
Applied Superconductivity**

September 15-19 2013 - Genova, Italy



## HEAT TREATMENT STUDY OF $\text{MgB}_2/\text{Ag}$ WIRES PREPARED BY POWDER-IN-TUBE (PIT) METHOD

W. M. Leyva M.<sup>1</sup>, A. Bustamante D.<sup>1</sup> and J. C. Gonzales<sup>2</sup><sup>1</sup>Laboratorio de Cerámicos y Nanomateriales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Apartado Postal 14-0149, Lima 14, Peru.<sup>2</sup>Grupo de Investigación de Superficies, Intercaras y Láminas Delgadas, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla

### Abstract:

We study heat treatments in the elaboration of  $\text{MgB}_2$  superconducting wires in peruvian Ag tubes by powder-in-tube (PIT) method, to evaluate the participation of Peruvian Ag in the PIT method, using three heat treatments to 800 °C, 850 °C and 900 °C. First, we characterized the composition of peruvian Ag tubes elaborated artisan, using the technique of X-ray fluorescence (XRF). Also characterized the compound  $\text{MgB}_2$ , acquired from Alfa Aesar company of 99.9% purity, through X-ray diffraction (XRD) and their Rietveld refinement. After the conditioning of the samples by the PIT scheme, were conducted heat treatment at 800 °C, 850 °C and 900 °C, was characterized  $\text{MgB}_2$  samples out of the tube after heat treatment by XRD; then analyzed the samples  $\text{MgB}_2/\text{Ag}$  using Field Emission - Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) where the observed formation of agglomerates showing the connectivity of the grains and observing that no diffusion of  $\text{MgB}_2$  in Ag, and EDX analysis showed the presence of oxygen which would indicate the presence of  $\text{MgO}$ .

**Key words:**  $\text{MgB}_2$  superconductor; Powder-in-tube method; X-ray diffraction; SEM image.

### Introduction

The technological application of superconducting wires and tapes captures attention because of its great benefits [1], one of the main methods of preparing these materials is the PIT method [1], which due to its practicality and simplicity is one of the most used [3]. We study this method using Peruvian Ag tubes, since it is the most common material used for this method because of its physical and chemical properties. We work with a de  $\text{MgB}_2$  superconducting sample, a superconducting intermetallic superconductors such as peaked between 1950 and 1980, obtaining a maximum critical temperature ( $T_c$ ) of 23K for  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  compound [6]. Only in 2001 with the  $\text{MgB}_2$  there is greater  $T_c = 40\text{K}$ , which is striking because this compound had been synthesized for the first time in 1953 [6].

This discovery attracted the attention of the scientific community, as it was a simple compound of two elements plentiful and cheap, showing significant technological potential. Currently there are companies manufacturing superconducting wires and tapes  $\text{MgB}_2$ , including American Columbus Superconductors Superconductors and [7].

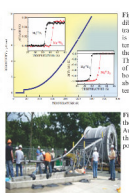


Figure 1. Magnesium diboride ( $\text{MgB}_2$ ) superconducting transition temperature ( $T_c$ ) vs. temperature ( $T$ ). The sharp drop at  $T_c = 40\text{K}$  is clearly seen in the temperature dependence of the electrical resistivity  $\rho$ . The inset shows the effect of replacing boron-10 with boron-11, a substituent of about 1 K in the transition temperature  $T_c$ .

### Experimental

$\text{MgB}_2$  was placed inside the Ag-sheath, following the scheme PIT, and were closed by mechanical means only. Proceed to heat treatment using a tube furnace LENTON LTF-PTF, Model 16610 for the three samples with temperatures of 800, 850 and 900 °C with ramp ascent and descent of 100 °C/h = 1.7 °C/h (and approx.) maintained for 2 hours at temperature stability.

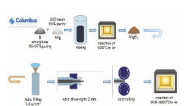


Figure 2. Insulation for the Long Island Power Authority (LIPA), one of the largest municipal power plants in the U.S.

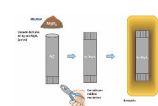


Figure 3. Production  $\text{MgB}_2$  wires by PIT method, used by Columbus Superconductors. Similar scheme used by other companies and research with wires and tapes [3].

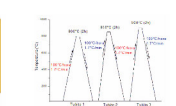


Figure 4. Sample conditioning for heat treatment, to close Ag sheath we use a pliers and a press.



Figure 5. Diagram of the thermal treatments of the samples, we use tubular furnace brand LENTON LTF-PTF, model 16610.

### Results and discussion

#### Results before heat treatment

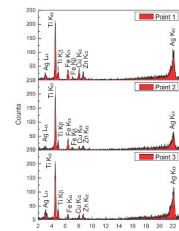


Figure 7. XRF spectrum of the Ag matrix (tube-shaped), the analysis was performed in three different points, shows an average of 63.8% Ag and 36.2% of other metals (Fe, Cu, Zn).

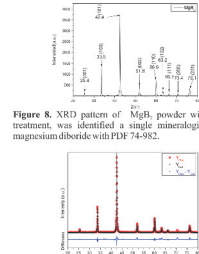


Figure 8. XRD pattern of  $\text{MgB}_2$  powder without heat treatment, was identified a single mineralogical phase, magnesium diboride with PDF 74-092.

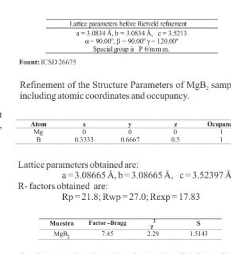


Figure 9. Rietveld refinement profile of XRD pattern of  $\text{MgB}_2$  sample without heat treatment, identified a single mineralogical phase, the difference between the calculated and observed patterns and the vertical.

#### Results after heat treatment

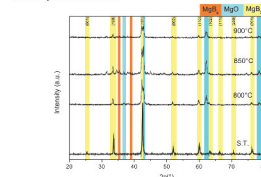


Figure 10. XRD patterns recorded the powdered core of  $\text{MgB}_2$  after the silver sheath was mechanically removed. The indexed peaks are due to hexagonal  $\text{MgB}_2$  phase, while have as a second phase to  $\text{MgO}$  and third to  $\text{Mg}$ . Similar results as literature [3].

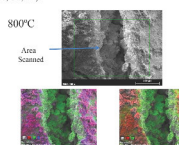


Figure 11. Photomicrograph of the sample  $\text{MgB}_2/\text{Ag}$  at 800°C, obtained by field emission - electronic scanning microscopy (FE-SEM), was a crack.

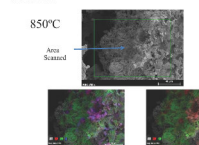


Figure 12. Photomicrograph of the sample  $\text{MgB}_2/\text{Ag}$  at 850°C, obtained by field emission - electronic scanning microscopy (FE-SEM), was a crack.

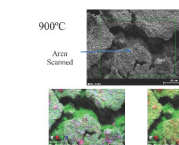


Figure 13. Photomicrograph of the sample  $\text{MgB}_2/\text{Ag}$  at 900°C, obtained by field emission - electronic scanning microscopy (FE-SEM), was a crack.

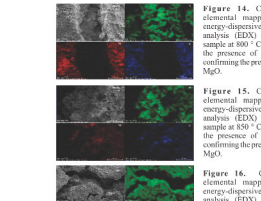


Figure 14. Content elemental mapping by energy-dispersive X-ray analysis (EDX) for the sample at 800 °C. Shows the presence of oxygen, confirming the presence of  $\text{MgO}$ .

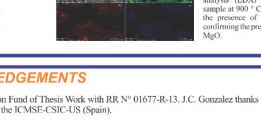


Figure 15. Content elemental mapping by energy-dispersive X-ray analysis (EDX) for the sample at 850 °C. Shows the presence of oxygen, confirming the presence of  $\text{MgO}$ .

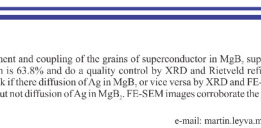


Figure 16. Content elemental mapping by energy-dispersive X-ray analysis (EDX) for the sample at 900 °C. Shows the presence of oxygen, confirming the presence of  $\text{MgO}$ .

### References

- [1] Rainer Wesche. Temperature Superconductors. Materials, Properties and Applications.
- [2] López M., A. Marino. Fabricación y Caracterización de Cintas Superconductoras de Alta Temperatura Crítica. Artículo de la Revista de Física. Departamento de Física. Universidad Nacional de Colombia.
- [3] Fukuyama R., H. I. Sato, N. Masamoto, C. Beneduce, P. Tolentino, P. Lezza. Superconducting properties of PIT processed sintered  $\text{MgB}_2/\text{Fe}$  wires. Physica C 385 (2003) 286-305.
- [4] Dou S. X., Guo Y. C., Yau, J. and Liu, H. K. Effect of interfacial layers on the mechanical properties of Ag-clad Bi-based superconducting composite tapes. Supercond. Sci. Technol. 6, 195-198, (1993).
- [5] Balaraman S., T. Nakamura, K. Osamura, I. Muta, T. Hosono. Structural and superconducting properties of PIT processed sintered  $\text{MgB}_2/\text{Fe}$  wires. Physica C 412-414 (2004) 1184-1188.
- [6] Canfield C. C., G. W. Crabtree. Phys. Today 34 (2001).
- [7] Malagoli A., V. Rinecni, N. Scari, S. Roccato, A. S. Siri, G. Grasso. Fabrication and superconducting of powder-in-tube processed  $\text{MgB}_2$  tapes. Physica C 372-376 (2002) 1245-

### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Universidad Nacional Mayor de San Marcos by Promotion Fund of Thesis Work with RR N° 01677-R-13. J.C. Gonzales thanks to CSIC for his JAE-Doc contract (2009-2012) at the ICMSE-CSIC-US (Spain).



### Summary

Heat treatment is an important part of the PIT method, it seeks the rearrangement and coupling of the grains of superconductor in  $\text{MgB}_2$  superconductor. The previous results to heat treatment allow us corroborate purity Ag sheath which is 63.8% and do a quality control by XRD and Rietveld refinement of  $\text{MgB}_2$ , corroborating 99.9% purity. After heat treatment for 800, 850 and 900 °C, we seek if there diffusion of Ag in  $\text{MgB}_2$ , or vice versa by XRD and FE-SEM in the three temperatures. XRD shows the formation of impurities such as  $\text{MgO}$  and  $\text{Mg}$ , but not diffusion of Ag in  $\text{MgB}_2$ . FE-SEM images corroborate the presence of  $\text{MgO}$  showing the presence of oxygen but not diffusion of the  $\text{MgB}_2$  in Ag.

e-mail: martin.leyva.molina@gmail.com

Figura A.3: Poster presentado en el *European Conference on Applied Superconductivity (EU-CAS) 2013 - Genova, Italia*



# Apéndice B

## Archivo de entrada al programa Fullprof para el refinamiento por el método Rietveld

```
COMM mgb2
! Files => DAT-file:          , PCR-file: C:\Users\pc\Desktop\150812\1
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
   0   5   2   0   2   0   1   3   0   0   1   0   0   0   0   0   0   0   1
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
   0   0   1   0   1   0   4   0   0   1   0   0   0   0   0   0   0   0
!
! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -> Patt# 1
 1.540560 1.544390 0.50000 40.000 8.0000 0.9100 0.0000 80.00 0.0000 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
   6 0.10 1.00 1.00 1.00 1.00 8.0000 0.020000 80.0000 0.000 0.000
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
      0.00      8.00
      80.00     180.00
!
!
      11      !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
 0.11489 21.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1 (Polynomial of 6th degree)
 17.360 -0.245 -23.221 17.693 38.738 -36.422
 31.00 41.00 51.00 61.00 71.00 81.00
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 0.00
!-----
lmgb2
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
   2   0   0 1.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 5056.560 0 5 0
!
P 6 2 2 <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
! beta11 beta22 beta33 beta12 beta13 beta23 /Codes
Mg1 Mg 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 1.00000 0 0 2 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
      0.16556 0.16556 0.26801 -0.08278 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
B1 B 0.33330 0.66670 0.50000 0.00000 1.00000 0 0 2 0
```

## 66B. Archivo de entrada al programa Fullprof para el refinamiento por el método Rietveld

```

      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
-0.30287 -0.30287 -0.37044 -0.30287  0.00000  0.00000
      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
!  Scale      Shape1      Bov      Str1      Str2      Str3      Strain-Model
0.12702E-02  0.00001  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0
      11.00000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
!      U      V      W      X      Y      GauSiz      LorSiz      Size-Model
0.007116 -0.007618  0.035734  0.018961  0.000000  0.000000  0.000000  0
      0.000      0.000      101.000      0.000      0.000      0.000      0.000
!      a      b      c      alpha      beta      gamma      #Cell Info
3.086507  3.086507  3.523810  90.000000  90.000000  120.000000
91.00000  91.00000  111.00000  0.00000  0.00000  91.00000
!  Pref1      Pref2      Asy1      Asy2      Asy3      Asy4
1.90351  0.00000  0.00000  0.01133  0.00000  0.00000
      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
!-----
!  Data for PHASE number: 2 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 0.00
!-----

!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth      ATZ      Nvk Npr More
0 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 0 0.000 0 5 0
!
      <--Space group symbol
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
!  Scale      Shape1      Bov      Str1      Str2      Str3      Strain-Model
8.0000  80.00000  1.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0
      0.00000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
!      U      V      W      X      Y      GauSiz      LorSiz      Size-Model
0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0
      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
!      a      b      c      alpha      beta      gamma      #Cell Info
0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000
0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
!  Pref1      Pref2      Asy1      Asy2      Asy3      Asy4
0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
!  2Th1/TOF1      2Th2/TOF2      Pattern # 1
      0.000      0.000      1
```

# Bibliografía

- [Alvarez 07] L. Alvarez, Revista de Física No 35, Diciembre 2007, Universidad Nacional de Colombia.
- [Aragón 12] F.H. Aragón a, P.E.N. de Souza, J.A.H. Coaquira, P. Hidalgo, D. Gouvêa, Physica B 407 (2012) 2601–2605.
- [Arvanitidis 03] J. Arvanitidis, K. Papagelis, K. Prassides, G.A. Kuorouklis, S. Ves, T. Takenobu, Y. Iwasa Journal of Physics and Chemistry of Solids 65 (2004) 73-74.
- [Ashcroft 76] Ashcroft N. W., Mermin D. N., Solid State Physics, W. B. Sanders Company, USA, 1976.
- [Balamurugan 04] S. Balamurugan, T. Nakamura, K. Osamura, I. Muta, T. Hoshino, Physica C 412–414 (2004) 1184–1188.
- [Bowker 92] Bowker, J.C. & Whitlow G.A. (1993), Supercond. Sci. Technol. 6 106.
- [Canfield 05] P. C. Canfield, Serge & L. Bud'ko, El diboruro de magnesio, superconductor a alta temperatura, Investigación y ciencia, ISSN 0210-136X, 345, 2005, págs. 58-65.
- [Canfield 03] Paul C. Canfield & George W. Crabtree, Phys. Today 56(3), 34 (2003).
- [Cullity 00] Bernard Dennis Cullity, Elements of X-ray Diffraction, third ed., Prentice-Hall, Prentice-Hall International, Upper Saddle River, NJ, London, 2000.
- [Ferraro 94] Ferraro J.R. & Nakamoto K. Introductory raman spectroscopy, Academic Press, California, 1994.
- [Flükiger 03] R. Flükiger, H.L. Suo, N. Musolino, C. Beneduce, P. Toulemonde, P. Lezza, Physica C 385 (2003) 286-305.
- [Frönchlich 50] Frönchlich H., Phys. Rev. 79, 845 (1950).
- [Fu 03] B.Q. Fu, Y. Feng, G. Yan, C.F. Liu, L. Zhou, L.Z. Cao, K.Q. Ruan, X.G. Li, Physica C 392-396 (2003) 1035-1038.
- [Glowacki 02] Glowacki, B.A. & Majoros, Physica C 372–376 (2002) 1235–1240.

- [Glowacki 01] Glowacki, B.A., Majoros, M., Vickers, M., Evetts, J.E., Shi, Y. & McDougall, I. (2001) *Supercond. Sci. technol.* **14** (2001) 187-193.
- [José 06] Vicente José, Esteve Cano, *El método Rietveld*, Universitat Jaume I. Servei de Comunicació i Publicacions, 2006.
- [Kumakura 04] H. Kumakura, A. Matsumoto, H. Kitaguchi, H. Hatakeyama, *Materials Transactions*, Vol. 45. No 10 (2004) pp. 3056 to 3059.
- [Kumakura 02] H. Kumakura, A. Matsumoto, H. Fuji, H. Kitaguchi, K. Togano, *Physica C* **382** (2002) 93-97.
- [Kunc 01] K. Kunc, I. Loa, K. Syassen, R. K. Kremer & K. Ahn, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) 9945–9962.
- [Li 08] W. X. Li, R. H. Chen, Y. Li, M. Y. Zhu, H. M. Jin, R. Zeng, S. X. Dou, and B. Lu, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **103**, 013511 (2008).
- [Liang 07] G. Liang, M. Alessandrini, F. Yen, M. Hanna, H. Fang, C. Hoyt, B. Lv, J. Zeng, K. Salama, *Physica C* **457** (2007) 47-54.
- [Liang 06] G. Liang, H. Fang, D. Katz, Z. Tang, K. Salama, *Physica C* **442** (2006) 113-123.
- [López 06] M. López, A. Mariño, *Revista de Física* No 33, Universidad Nacional de Colombia, diciembre (2006).
- [Malagoli 02] A. Malagoli, V. Braccini, N. Scati, S. Roncallo, A.S. Siri, G. Grasso, *Physica C* **372-376** (2003) 1245-1247.
- [Martinho 03] H. Martinho, C. Rettori, P.G. Pagliuso, A.A. Martin, N.O. Moreno, J.L. Sarrao. *Solid State Communications* **125** (2003) 499–502.
- [Maxwell 50] Maxwell E., *Phys. Rev.* **78**, 477 (1950).
- [Müller 87] K. Alex Mü y J George Bednorz "The Discovery of Class of High Temperature Superconductors", *Science* **237** (1987) 1133-1139.
- [Nagamatsu 01] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* **410** (2001) 63.
- [Poole 95] Poole P. Ch. Jr., Farach H. A., Creswick R. J., *Superconductivity*, Academic Press, California, 1995.
- [Putti 11] Marina Putti & Giovanni Grasso, *MRS BULLETIN*, VOLUME 36, AUGUST 2011 608-613.
- [Rafailov 01] P. M. Rafailov, S. Bahrs, & C. Thomsen, *phys. stat. sol. (b)* **226**, No 2, R9 - R11 (2001).

- [Reynolds 50] Reynolds C. A. et al., Phys. Rev. 78, 487 (1950).
- [Soltanian 02] S. Soltanian, X.L. Wang, J. Horvat, A.H. Li, H.K. Liu, S.X. Dou, Physica C 382 (2002) 187-193.
- [Tachikawa 02] K. Tachikawa, Y. Yamada, O. Suzuki, M. Enomoto, M. Aodai, Physica C 382 (2002) 108-112.
- [Thomsen 89] C. Thomsen, M. Cardona y R. Liu, Journal of the Less-Common Metals, 150 (1989) 33-37.
- [Varghese 09] N. Varghese, K. Vinod, A. Rao, Y.K. Kuo, U. Syamaprasad, Journal of Alloys and Compounds 470 (2009) 63-66.
- [Thomsen 89] C. Thomsen, M. Cardona y R. Liu, Journal of the Less-Common Metals, **150** (1989) 33-37.
- [USG 14] U.S. Geological Survey, 2014, Mineral commodity summaries 2014: U.S. Geological Survey, 196 p.
- [Wang 01] X.L. Wang, S. Soltanian, J. Horvat, A.H. Liu, M.J. Qin, H.K. Liu, S.X. Dou, Physica C 361 (2001) 149-155.
- [Web site 1] <http://www.icmm.csic.es/divulgacion/posters/TEC-Microscopia%20RAMAN.pdf>
- [Wesche 98] Rainer Wesche, High-Temperature Superconductors. Materials, Properties and Applications, Springer, 1998.
- [Yamamoto 03] Yamamoto, K., Osamura, K., Balamurugan, S., Nakamura, T., Hoshino, T. & Muta, I., Supercond. Sci. Technol. 16 (2003) 1052–1058
- [Young 95] Young, R.A.(1995), The Rietveld method, International Union of Crystallography, Oxford University Press.
- [Zhang 07] Xianping Zhang, Yanwei Ma, Zhaoshun Gao, Dongliang Wang, Zhengguang Yu, Satoshi Awaji, & Kazuo Watanabe, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 17, No. 2 (2007).
- [Zouaoui 02] M. Zouaoui, A. M'chirgui, F. Ben Azzouz, B. Yangui, M. Ben Salem, Physica C 382 (2002) 217-223.



# Agradecimiento

En primer lugar quisiera dar un agradecimiento muy especial a mi asesor de tesis y amigo el Dr. Ángel Bustamante Dominguez por brindarme su apoyo y confianza durante el tiempo que nos conocemos y, además, por la dedicación especial que le dio al desarrollo de este trabajo. También quisiera agradecerle por todos los conocimientos otorgados sobre diversos temas y por las aclaraciones de algunas dudas, que me han ayudado a entender mejor la física de una gran variedad de sistemas. Muchas Gracias Dr.!!!... De la misma forma quisiera agradecer a mis padres Anita y Walter, a mi hermano César, a mi Oti, a Minasy por el apoyo incondicional que me otorgaron durante los años que he estado desarrollando esta carrera. Muchas Gracias Familia !!! ...

Por otro lado quisiera agradecer al Dr. Juan Carlos Gonzalez del Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla (España), ya que gracias a los consejos que me dio desde que lo conocí, he podido desarrollar varios trabajos en diferentes campos de investigación (algunos de ellos se presentan en esta tesis). También expreso mi agradecimiento al Dr.(c) Rogger Palacios Rivera de la Universidad Autonoma de Madrid(España), al Dr(c). Daniel Hurtado Salinas de la *Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne*(Suiza) a la Dra.(c) Lizbet León Felix de la Universidad de Brasilia (Brasil) por su inmensa ayuda y colaboración durante el desarrollo de la tesis.

Deseo expresar un eterno agradecimiento a los integrantes del Laboratorio de Investigación de Cerámicos y Nanomateriales (C&N Lab) de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, con quienes he vivido grandes momentos y, además, me han servido de ejemplo para poder desarrollarme tanto de manera profesional como personal. Describir todos los momentos sería como escribir varias tesis (de diferentes tópicos) y si nombro a todos capaz se me olvide uno por eso prefiero no hacerlo. Pero no puedo dejar de mencionar a mi gran amigo Oswaldo Avalos, quien siempre ha sido uno de los principales críticos y colaborador, a mi gran amigo Jorge García, Giampiere Poma, Henry Sanchez, Sandra Zambrano, Lucero Victorio. A los Mg(c). Luis Alberto Robles y Mg(c). Erick Principe Aguirre quienes me apoyaron en la edición de la tesis.

Por último, agradezco al CSI-UNMSM por el financiamiento mediante el Programa de Fondo de Promoción de Trabajo de Tesis de Pregrado 2013, con Resolución Rectoral N°01677 – R – 13.